Keimbildung und Wachstum von Al_2O_3-Deckschichten auf Eisenbasislegierungen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Karsten Wambach
aus Ratingen

Düsseldorf 1987

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543909_0015

Keimbildung und Wachstum von Al_2O_3-Deckschichten auf Eisenbasislegierungen

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n
zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch- Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Karsten Wambach
aus Ratingen

Düsseldorf 1987

1. Berichterstatter: Prof. Dr. J. W. Schultze

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. J. Grabke

3. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Baumgarten

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Januar 1987

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Theoretische Grundlagen	6
2.1.	Thermodynamische Betrachtungen	6
2.1.1.	Metalloxidation und Gasgleichgewichte	6
2.1.2.	Phasenbeziehungen im System Fe-Al-Ti-O-C	10
2.2.	Struktur und Fehlordnung in Al_2O_3 und TiO_2	13
2.3.	Mechanische Eigenschaften von Legierungen und Oxidschichten	20
2.4.	Oxidation von Legierungen	29
2.4.1.	Einfluß des Gasphasentransportes	31
2.4.2.	Einfluß der Phasengrenzreaktion	33
2.4.3.	Sauerstofflöslichkeit und innere Oxidation	36
2.4.4.	Oxidkeimbildung und Epitaxie	38
2.4.5.	Schichtdickenwachstum, Wagnersches Zundergesetz	45
2.4.6.	Abweichungen vom parabolischen Zundergesetz	49
2.4.7.	Wachstum von Oxidknoten auf Fe-Al-Legierungen	54
2.4.8.	Klärung des Wachstumsmechanismus von Al_2O_3-Schichten durch Markerexperimente	56
3.	Experimenteller Teil	59
3.1.	Legierungsherstellung	59
3.2.	Augeruntersuchungen	60
3.3.	Markerexperimente	60
3.4.	Kurzzeitoxidationsversuche	61
3.5.	Gravimetrische Untersuchungen	64
3.5.1.	Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung	66
3.5.2.	Abhängigkeit von der Oxidationstemperatur	67

3.5.3. Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck 67
3.5.4. Abhängigkeit von den Aufheizbedingungen 67

3.6. Abhängigkeit von der Oxidationsdauer 68

3.7. Elektronenmikroskopische Untersuchungen 68

3.8. Nachuntersuchungen 69

3.9. Radiotracerversuche 70

3.9.1. Isotherme Versuchsführung 70
3.9.2. Temperaturwechselversuche 71

3.10. Zeitstandversuche 72

4. Versuchsergebnisse und Diskussion 75

4.1. Auguruntersuchungen 75

4.2. Markerexperimente 81

4.3. Einfluß der Aufheizbedingungen 84

4.4. Kurzzeitoxidationen 90

4.5. Gravimetrische Untersuchungen 101

4.5.1. Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung 101
4.5.2. Abhängigkeit von der Oxidationstemperatur 135
4.5.3. Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck 138

4.6. Radiotracerversuche 158

4.6.1. Isotherme Versuchsführung 158
4.6.2. Temperaturwechselversuche 160

4.7. Zeitstandexperimente 164

5. Zusammenfassung 174

6. Literatur 181

1. Einleitung

Für die Anwendung in Gasatmosphären, wie sie in Kohlevergasern und gasgekühlten Kernreaktoren auftreten, sind Hochtemperaturwerkstoffe notwendig, die bei hohen Temperaturen und niedrigen Sauerstoffpartialdrücken schützende Oxidschichten ausbilden. In Crackanlagen zur Äthylenproduktion treten bei der Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen Kohlenstoffaktivitäten um $a_C = 1$ auf. Es erfolgt die Abscheidung von Kohlenstoff an den Rohrwänden bei Temperaturen um 1100 K. Die Rohre werden periodisch zur Entfernung des sogenannten Coke mit Luft ausgebrannt. Dabei entstehen Verbrennungstemperaturen von mehr als 1375 K im Rohr, an der Grenzfläche Coke-Stahl wird die schützende Chromoxidschicht in Karbid umgewandelt und der Werkstoff rasch aufgekohlt. Die Löslichkeit von Kohlenstoff ist in Stählen relativ hoch. Die rasche Kohlenstoffdiffusion bewirkt zusammen mit der hohen Löslichkeit hohe Kohlenstoffaufnahmen bis weit in das Materialinnere. Die Einlagerung von Kohlenstoff und die Bildung innerer Karbide in den Rohren führen zu Werkstoffveränderungen, die die Lebensdauer der verwendeten Stähle stark verringern. In Kohlevergasungsanlagen können an den Wärmetauschern hohe Kohlenstoffaktivitäten auftreten, die zur Umwandlung vor korrosiven Angriff schützender Chromoxide in Chromkarbide ausreichen. Typische Gaszusammensetzungen für diese Anwendungen sind 15-52% H_2, 9-26% CO, 5-21% CO_2, 3-15% CH_4, 14-52% H_2O und einem kleinen Anteil H_2S und NH_3 bei Gesamtdrücken zwischen 7 und 80 bar /1/, die Zusammensetzungen entsprechen Sauerstoffpartialdrücken in der Größenord-

nung von 10^{-19} bar bei 1200 K und einer Kohlenstoffaktivität zwischen 0,2 und 1.

Die reaktiven Verunreinigungen im Primärkreislauf des heliumgekühlten Hochtemperaturreaktors sind H_2O, CO, H_2 und CH_4 in Druckbereichen von 1,5 µbar für Wasserdampf und 15, 20 und 500 µbar für die anderen Gase, der Rest der Atmosphäre besteht aus Helium /2/. Aus dieser Gaszusammensetzung resultieren bei 1325 K ein Sauerstoffpartialdruck von 10^{-22} bis 10^{-23} bar und eine Kohlenstoffaktivität von etwa 10^{-3}. Diese Bedingungen liegen in der Nähe der Stabilitätsgrenzen von Cr_2O_3 und der Karbide /2/ bei Legierungen wie INCONEL 617, HASTELLOY X oder NIMONIC 86. Dabei handelt es sich um Nickelbasislegierungen mit Chromgehalten um 20-25%.

Einige häufig untersuchte Eisenbasislegierungen für die oben beschriebenen Anwendungen sind INCOLOY 800 H (mit 32% Nickel und 20% Chrom sowie kleiner Zusätze von Titan, Aluminium, Silizium und Mangan (0,4%)), HK40 (mit 20% Nickel, 25% Chrom und 1,4% Silizium als Hauptkomponenten) oder A286 (mit 23% Nickel, 15% Chrom, 2,2% Titan, 1,4% Mangan, 1,3% Molybdän und weiteren kleinen Zusätzen) /2-4/.

Die Aufkohlung und innere Karbidbildung führt zu Gefügeveränderungen, die die Zunderbeständigkeit und die mechanischen Eigenschaften der Werkstoffe nachteilig beeinflußen und somit die Lebensdauer solcher Industrieanlagen stark verkürzen können.

Bei den Deckschichten, die einen Schutz gegen korrosiven Angriff aus der Gasatmosphäre bieten, handelt es sich meistens um Oxide. Da in Oxiden keine meßbare Löslichkeit von Kohlenstoff vorhanden ist /5,6/, kann die Aufkohlung von Stählen in solchen Atmosphären nur durch den Transport von kohlenstoffhaltigen Molekülen durch

Poren oder Risse in der Oxidschicht erfolgen. Eine stabile, kompakte Oxidschicht bildet demnach eine hohe Diffusionsbarriere für Kohlenstoff. Für die Verwendung in der Kerntechnik ist unter anderem auch ein hoher Permeationswiderstand für die Wasserstoff- und Tritiumpermeation durch Rohrwände zu fordern. Oxidschichten wirken sich auch auf die Tritiumpermeation stark hemmend aus /7/.

Eine Deckschicht mit Schutzwirkung gegen korrosiven Angriff muß folgende Voraussetzungen erfüllen /8/:

-eine hohe thermodynamische Stabilität unter den Betriebsbedingungen
-eine geringe Selbstdiffusion der die Schicht aufbauenden Elemente
-ein geringer Dampfdruck der Verbindung
-möglichst eine überwiegende Kationenbeweglichkeit, um ausheilfähige Schichten zu bilden
-ein gutes Haftvermögen auf dem Metall
-eine gute thermische und mechanische Verträglichkeit mit dem Grundwerkstoff
-eine gute Beständigkeit gegen agressive Komponenten der Umgebung wie C, S, N.

Die genannten Voraussetzungen werden teilweise von Oxiden wie Al_2O_3, SiO_2 und Cr_2O_3 und einigen Spinellverbindungen erfüllt. Unter den Bedingungen, wie sie in Kohlevergasern und im Hochtemperaturreaktor vorliegen, erfüllt Aluminiumoxid die meisten der oben genannten Voraussetzungen. Chromoxid kann in Karbide umgewandelt werden, bei SiO_2 kann flüchtiges SiO entstehen. Bei der Zulegierung von Aluminium zu ferritischen und austenitischen Stählen ergeben sich jedoch eine Reihe von Problemen. So ist zur

Ausbildung einer äußeren Aluminiumoxidschicht ein bestimmter Mindestgehalt von Aluminium in der Legierung notwendig. Ein zu hoher Aluminiumgehalt der Legierung führt zu einer starken Versprödung des Werkstoffes. Aluminiumoxidschichten weisen häufig nur eine sehr schlechte Haftung auf, teilweise kann sogar unter isothermen Bedingungen Abplatzen der Schicht beobachtet werden /9, 10/. Außerdem wachsen Aluminiumoxidschichten durch vorwiegende Sauerstoffdiffusion entlang der Oxidkorngrenzen nach innen /11/, was im Hinblick auf die Ausheilfähigkeit von Rissen nachteilig ist. Zur Beschleunigung des Kationentransportes nach außen durch Dotierung mit Fremdkationen werden kleine Mengen reaktiver Elemente dem Stahl zulegiert, um eine Verbesserung der Ausheilfähigkeit von Aluminiumoxidschichten zu erzielen. Bei vorwiegender Kationendiffusion wächst ein Riß in der Oxidschicht an seiner Spitze zuerst zu, da hier die Diffusionswege der Kationen durch die Schicht am kürzesten sind. Wächst die Oxidschicht durch vorwiegende Sauerstoffdiffusion an der Phasengrenze Metall-Oxid kann an der Rißspitze kein Oxid gebildet werden. Der Riß bleibt erhalten. Die Neubildung des Oxides erfolgt unterhalb der Rißspitze an der Phasengrenze Metall-Oxid, da hier die Sauerstoffdiffusionswege am kürzesten sind. Bei den reaktiven Elementen, die den Stählen zugesetzt werden, handelt es sich um Elemente wie Ti, V, Zr oder seltene Erden. Der Zusatz derartiger Metalle begünstigt das Wachstum feinkörniger Oxidschichten mit höherer Plastizität und verbesserter Haftung. Insbesondere der Zusatz von Titan zu Eisen-Aluminiumlegierungen begünstigt die Entwicklung von gut haftenden, schützenden Aluminiumoxidschichten durch die Bildung einer Titanoxikarbidschicht an der Phasengrenze Aluminiumoxid-Legierung /9, 10, 12 - 14/.

Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung des Einflußes von kleinen Titanzusätzen auf die Oxidation von Eisen-Aluminium- und Eisen-Nickel-Aluminiumlegierungen. Es sollten Experimente zur Keimbildung, Wachstumskinetik und zur thermodynamischen und mechanischen Stabilität von Aluminiumoxiddeckschichten durchgeführt werden, sowie die unter verschiedenen Bedingungen auftretenden Phasen und der Deckschichtaufbau analysiert werden.

UNIV. LEIDEN MAT.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Thermodynamische Betrachtungen

2.1.1. Metalloxidation und Gasgleichgewichte

Bei der Oxidation eines Metalles M mit Sauerstoff O_2 unter der Bildung eines festen Oxides M_xO_y als Reaktionsprodukt gemäß der Reaktionsgleichung

$$x\ M + y/2\ O_2 = M_xO_y \qquad (1)$$

wird die freie Enthalpie einer solchen Reaktion, bei konstanter Temperatur, konstantem Druck und auf ein Mol Substanz bezogen als freie Standardbildungsenthalpie ΔG° bezeichnet. Für die Oxidation an Luft sind die Werte für fast alle Metalloxide negativ (ausgenommen die Edelmetalloxide). Die Metalle sind demnach in sauerstoffhaltigen Atmosphären thermodynamisch unbeständig. Die freie Standardbildungsenthalpie der Oxidation läßt sich unter der Benutzung von temperaturabhängigen Entropie- und Enthalpiewerten nach der Gibbs-Helmholtz-Gleichung berechnen:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \qquad (2)$$

ΔH° = Standardreaktionsenthalpie

ΔS° = Standardreaktionsentropie

T = Reaktionstemperatur

Da die Entropie durch die Sauerstoffaufnahme bei der Metall-

oxidation abnimmt, tritt auch eine Abnahme des Betrages der freien Enthalpie mit steigender Temperatur ein, die Oxide werden mit zunehmender Temperatur unbeständiger. Der Zusammenhang zwischen der freien Standardreaktionsenthalpie und dem Sauerstoffpartialdruck ist durch die Gleichung

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln(1/{}^{P}O_2) \qquad (3)$$

R = allgemeine Gaskonstante

gegeben. Ein Metall kann demnach nur oxidiert werden, wenn der Sauerstoffpartialdruck der umgebenden Atmosphäre höher ist, als der Zersetzungsdruck des im Gleichgewicht mit dem Metall befindlichen Oxids. Einige Beispiele für die Zersetzungsdrücke von Oxiden als Funktion der Temperatur zeigt die Abbildung 1. Zur Einstellung von sehr kleinen Sauerstoffpartialdrücken (wie sie zum Beispiel in Kohlevergasungsatmosphären auftreten) kann das Gleichgewicht

$$2\ H_2 + O_2 = 2\ H_2O \qquad (4)$$

ausgenutzt werden. Der Sauerstoffpartialdruck von H_2-H_2O-Gemischen ergibt sich nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$K = ({}^{P}H_2O\ /\ {}^{P}H_2)^2 \quad 1/{}^{P}O_2 \qquad (5)$$

K = Massenwirkungskonstante

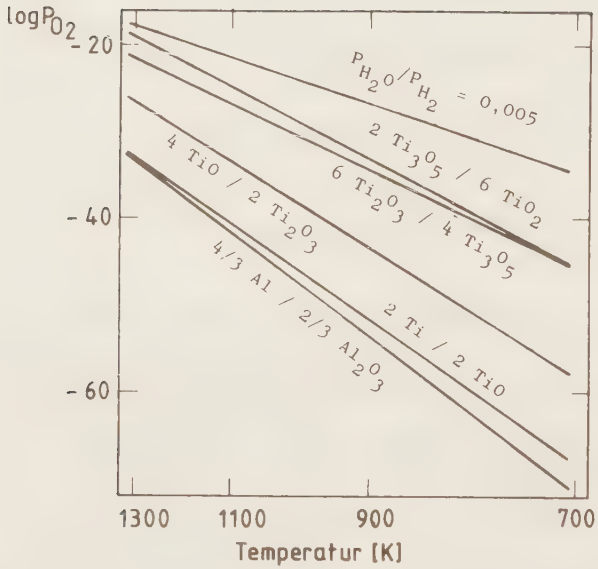


Abb. 1: Gleichgewichtslinien des Sauerstoffdrucks verschiedener Metalloxide als Funktion der Temperatur. Die Linie des Sauerstoffdrucks für ein H_2O/H_2-Verhältnis von 0,005 gibt die typischen Arbeitsbedingungen wieder

Der Sauerstoffpartialdruck ist damit nach Umformung von (5) mit

$$\ln {}^{P}O_2 = - \ln K + 2 \ln ({}^{P}H_2O \; / \; {}^{P}H_2) \qquad (6)$$

gegeben.

In Kohlevergasungsatmosphären ist stets eine hohe Kohlenstoffaktivität vorhanden, die mit dem Sauerstoffpartialdruck durch die Teilgleichgewichte in dem Gasgemisch $CO\text{-}CO_2\text{-}H_2\text{-}H_2O$

$$H_2 + CO = H_2O + C_S \qquad (7)$$

$$H_2O = H_2 + 1/2\ O_2 \qquad (8)$$

$$2\ CO = CO_2 + C_S \qquad (9)$$

$$H_2O + CO = CO_2 + H_2 \qquad (10)$$

$$CO + 1/2\ O_2 = CO_2 \qquad (11)$$

$$CO + 3\ H_2 = H_2O + CH_4 \qquad (12)$$

festgelegt sind.

Für die Berechnung derartiger komplexer Gasgleichgewichte sind in den letzten Jahren verschiedene Verfahren publiziert worden /15-17/. Die Lösung der nichtlinearen Optimierprobleme erfolgt im allgemeinen durch Newton- oder andere Iterationsverfahren.

Auch wenn in der Gasphase keine Gleichgewichtsgasdrücke herrschen, kann man annehmen, daß an der Phasengrenze fest-gasförmig durch die Katalyse des Festkörpers lokales Gleichgewicht

eingestellt wird /18/. Die Abweichung der tatsächlichen Gaszusammensetzung vom thermodynamischen Gleichgewicht kann jedoch in verschiedenen Fällen recht erheblich sein /19/.

2.1.2. Phasenbeziehungen im System Fe-Al-Ti-O-C

Bei der Betrachtung der Phasenbeziehungen sollen nur die Konzentrations-, Temperatur- und Druckbereiche behandelt werden, bei denen die Experimente in dieser Arbeit durchgeführt wurden. Untersucht wurden Legierungszusammensetzungen von etwa Fe-6Al-2Ti für ferritische und Fe-32Ni-6Al-0,5Ti für austenitische Legierungen. Die verwendeten Sauerstoffpartialdrücke betrugen zwischen $10^{-23,5}$ bar und $10^{-16,5}$ bar und die Kohlenstoffaktivitäten zwischen 0 und 1. Da die Phasenbeziehungen in diesen komplexen Systemen und die gegenseitigen Löslichkeiten der Phasen nicht vollständig bekannt sind, werden nur die wichtigsten binären und ternären Systeme diskutiert.

Nach dem binären Phasendiagramm von Fe-Al liegt eine Legierung Fe-6Al in Temperaturbereichen, wie sie in dieser Arbeit untersucht wurden (1223 K - 1323 K), einphasig mit kubisch innenzentrierter Struktur vor. Im System Fe-Ti herrscht bei Titankonzentrationen bis etwa 7 Atom-% lückenlose Mischbarkeit von Ti mit α-Fe. Der austenitische Bereich ist nur bei Ti-Konzentrationen kleiner als 1 % stabil /20/. Nach dem ternären Phasendiagramm /21, 22/ liegen die Legierungen Fe-6Al-Ti bei 1273 K bei kleinen Titangehalten bis ca. 7 % einphasig mit kubisch innenzentrierter Struktur vor. Bei höheren Titangehalten als etwa 7 % ist die

Bildung von Fe_2Ti möglich, in dem auch erhebliche Mengen an Aluminium gelöst sein können.

Schon kleine Konzentrationen von Al in Fe verhindern die Austenitisierung des Werkstoffes. Die kubisch-flächenzentrierte Struktur ist jedoch für hochwarmfeste Legierungen wegen ihrer höheren Zähigkeit erwünscht. Durch den Zusatz von Nickel läßt sich eine kubisch dichteste Packung erzeugen. Bei einer Legierung mit 4 Gewichts-% Al sind etwa 27 % Ni zur Erzeugung des Austenites nötig. Neben der festen Lösung liegt bei 1270 K noch eine geordnete kubisch innenzentrierte Phase abgeleitet von FeAl oder NiAl vor. Bei Raumtemperatur läßt sich auch Ni_3Al nachweisen /10, 23, 24/. Intermetallische Phasen zwischen Al, Ni und Ti, wie sie im System Ni-Al-Ti auftreten /25, 26/, wurden nicht beobachtet.

Bei der Aufkohlung von Legierungen Fe-Al-Ti und Fe-Ni-Al-Ti oder Zulegierung von Kohlenstoff können sich komplex zusammengesetzte Karbide bilden. Die höchste Affinität zu Kohlenstoff besitzt Ti, es kommt daher schon bei kleinen Kohlenstoffaktivitäten zur Ausfällung von TiC. Daneben existieren noch Karbide der Zusammensetzung Ti_2AlC und Ti_3AlC, die in den entsprechenden Legierungen auch noch Eisen und Nickel enthalten können /26, 27/.

Das thermochemische Stabilitätsdiagramm der Abbildung 2 zeigt die Existenzbereiche der einzelnen Oxid- und Karbidphasen bei 1273 K, wobei eine Metallaktivität von 1 angenommen wurde. Die der Berechnung zugrunde liegenden Daten sind der Datensammlung von Barin und Knacke /28/ entnommen. In dem untersuchten Sauerstoffpartialdruckbereich sind Nickel- und Eisenoxide nicht beständig, ternäre und quaternäre Mischoxide können jedoch gebildet werden. Da hauptsächlich Oxidationsversuche durchgeführt wurden, sollen die Karbidbildungsreaktionen bei den Versuchen unter aufkohlenden

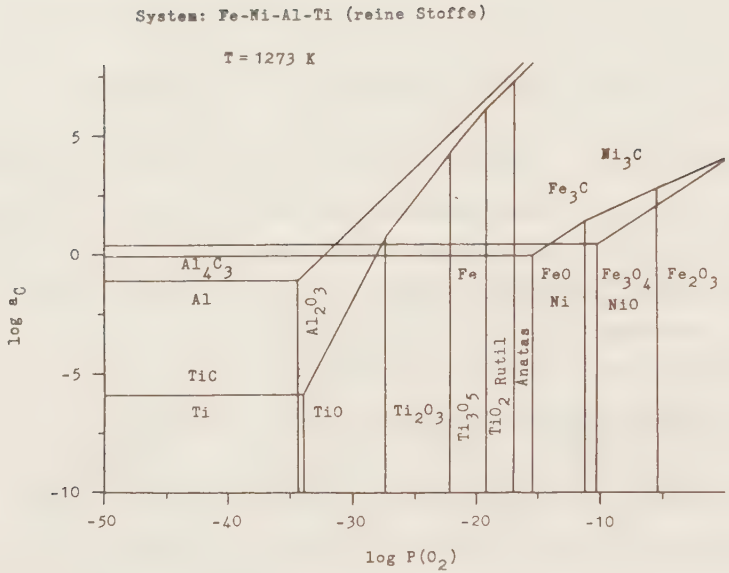


Abb. 2: Thermochemisches Stabilitätsdiagramm der Oxid- und Karbidbildung bei 1273 K und einer Metallaktivität 1

Bedingungen diskutiert werden. Bei der Oxidation müssen die Phasenbeziehungen im System Fe-Al-Ti betrachtet werden. Als Hauptphasen wurden α-Al_2O_3 und TiO_2 in der Rutilmodifikation gefunden. Anatas ist in wasserhaltigen Atmosphären bei 1273 K nicht stabil /10, 29/. Je nach Partialdruckverhältnissen sind unterschiedliche Titanoxide stabil (Abb. 2). Als Mischphasen kommen Spinelle mit verschiedenen Gehalten an Fe, Al und Ti wie $FeAl_2O_4$, $FeTi_2O_5$ (Ulvospinell) und Fe_2TiO_5 (Pseudobrookit) vor, wobei zwischen den beiden letztgenannten Phasen Mischbarkeit besteht /29 - 31/. Die Spinelle weisen eine erhebliche Löslichkeit für Al_2O_3 auf. Im System Ti-Al-O gibt es über einen weiten Homogenitätsbereich eine Phase $Ti_x(Al_2O_3)_y$, die bis zu Sauerstoffgehalten von etwa 10 Atom-% stabil ist /29/. Zwischen TiO_2 und Al_2O_3 ist nur die Verbindung Al_2TiO_5 bekannt /30/, die bei den Versuchstemperaturen nicht beobachtet wurde.

2.2. Struktur und Fehlordnung in Al_2O_3 und TiO_2

Da unter den Versuchsbedingungen die Oxidschicht hauptsächlich aus den Phasen Al_2O_3 und TiO_2 aufgebaut ist, sollen die Strukturen und die Fehlordnung in den beiden Phasen diskutiert werden.

Metallegierungen, die bei der Oxidation eine äußere Aluminiumoxidschicht bilden, weisen je nach der Oxidationstemperatur eine feinkristalline Oberflächenschicht von Al_2O_3 auf. Bei niedrigen Temperaturen wird γ-Al_2O_3 gebildet (ca 600 K - 1200 K), bei höherer Temperatur erfolgt die Bildung von δ-, θ- und α-Al_2O_3. Die Strukturen und die Phasentransformationen sind in mehreren

Arbeiten untersucht worden /32 - 36/. Bei γ-Aluminiumoxid handelt es sich um eine leicht verzerrte Spinellstruktur mit den Aluminiumionen in einem Teil der oktaedrischen Plätze. Da bei fortschreitender Entwässerung die Struktur instabil wird, kann man sie auch als einen Spinell aus 5 Molekülen Aluminiumoxid und 1 Molekül Wasser auffassen. Bei Temperaturen um 1120 K erfolgt die Bildung von θ-Aluminiumoxid, gefolgt von der α-Modifikation bei 1320 K. Die Bildung der Superspinellstruktur δ-Al_2O_3, die sich durch eine bestimmte Kationenbesetzung der tetraedischen und oktaedrischen Plätze innerhalb des Spinellgitters auszeichnet, wird nicht immer beobachtet. Die Struktur des θ-Al_2O_3 kann als Übergang zwischen der Spinell- und Korundstruktur angesehen werden. Das Gitter besteht aus einer monoklin verzerrten kubisch dichtesten Packung von Sauerstoffionen, in der die Kationen einen Teil der oktaedrischen Lücken besetzen. Mit zunehmender Temperatur erfolgt auch eine statistische Besetzung der tetraedischen Lücken. Die Phasentransformation zu Korund erfolgt rekonstruktiv mit geringer Topotaxie oberhalb von 1470 K. Die Struktur wird aus einer kubisch dichtesten Packung von Sauerstoffionen aufgebaut, in der 2/3 der oktaedrischen Lücken durch Aluminiumionen besetzt werden.

α-Aluminiumoxid weist nur eine geringe Eigenfehlordnung auf. Die Bildungsenergien verschiedener Defekte sind unter der Annahme rein ionischen Verhaltens berechnet worden /37/. Danach sind Schottky-Defekte energetisch gegenüber Aluminium- und Sauerstoff-Frenkelpaaren begünstigt. Besonders die Bildung von Sauerstoffleerstellen besitzt eine relativ niedrige Bildungsenergie (338 kJ/mol), die Bildungsenergie anderer Defekte liegt um einen Faktor 3 höher. Die Sauerstoffleerstellen werden in Atmosphären mit

niedrigen Sauerstoffpotentialen an der Oberfläche des Oxids angereichert und führen zur Ausbildung einer Raumladungsrandschicht. Das Halbleiterverhalten von Al_2O_3 wird durch den Sauerstoffpartialdruck der Umgebung bestimmt. Bei hohen Sauerstoffdrücken und Temperaturen zeigt Aluminiumoxid Defektelektronenleitung (p-Halbleiter), bei niedrigen Drücken und hohen Temperaturen erfolgt der Übergang zu elektronischer Leitung und bei Temperaturen unter ca 1900 K und Sauerstoffdrücken um 10^{-5} bar überwiegt ionische Leitung. Bei einem Sauerstoffdruck von 10^{-16} bar erfolgt in $CO-CO_2$-Gemischen der Übergang vom ionischen zum elektronischen Leiter bei einer Temperatur um 1300 K /38/. Experimentelle Untersuchungen zur Defektstruktur von α-Aluminiumoxid zeigten bisher keine eindeutigen Ergebnisse, so sind die gemessenen Leitfähigkeiten von Korund in der Regel durch die Dotierung des Materials mit Verunreinigungen um Größenordnungen zu hoch und die Eigenfehlordnung des Materials nicht bestimmbar. Da die Selbstdiffusion von Sauerstoff in einkristallinem Korund vielfach kleiner als die Diffusion von Aluminium ist, wird bei Leitfähigkeitsmessungen ein Beitrag von interstitiellen Aluminiumionen oder von Aluminiumleerstellen angenommen. Je nach den Versuchsbedingungen scheint der eine oder andere Fehlordnungstyp zu überwiegen /39 - 41/.

Da der Sauerstoffpartialdruck durch H_2-H_2O eingestellt wurde, sind auch die Wechselwirkungen zwischen Oxid und Wasserstoff bzw. Wasser zu erörtern /42 -46/. So wird Wasserstoff gemäß

$$H_2(g) = 2\,H_i^{\bullet} + 2\,e' \quad . \tag{13}$$

mit $H_i^{\bullet}$ = Proton auf Zwischengitterplatz /42 - 44/

eingebaut. Für die Reaktion mit Wasser gilt zum Beispiel

$$H_2O(g) + V_O^{\bullet\bullet} = 2\,H_i^{\bullet} + O_O^{x} \qquad (14)$$

mit $V_O^{\bullet\bullet}$ = Sauerstoffleerstelle mit zweifach positiver Ladung relativ zum Gitter

und O_O^{x} = Sauerstoffion auf Sauerstoffgitterplatz.

Neben dem Einbau als interstitielle Protonen wird auch der Einbau hydridischen Wasserstoffs in der Literatur diskutiert /46/. Atomarer Wasserstoff ist nicht auszuschließen, wurde jedoch bisher nicht nachgewiesen. Der größte Teil des gelösten Wasserstoffs im Korund ist örtlich gebunden und/oder neutral. Die gelöste Wasserstoffmenge steigt mit sinkender Temperatur und steigendem Wasserstoff- oder Sauerstoffdruck /42 - 46/. Der Übergang von akzeptor- zu donordominiertem Aluminiumoxid erfolgt nach Wasserstoffbeladung bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-16} bar und einer Temperatur von 1623 K /46/.

Die Aluminiumoxidschichten, die sich auf den untersuchten Stählen bilden, sind mit Eisen und Titan dotiert. Die Löslichkeiten von TiO_2 in Al_2O_3 wurden in verschiedenen Atmosphären bestimmt /47/. Die Löslichkeit beträgt bei 1300 K in Wasserstoff mit 10 ppm Wasser 0,06 Mol-% (extrapoliert). Die Löslichkeit ist gegenüber Luft etwas erhöht, was auf die Reduktion des Titans in Wasserstoff zurückgeführt wurde. Die Löslichkeit von Ti_2O_3 beträgt bei 1673 K 1 Mol-% /48/. Divalentes Eisen wird an Luft bei 1723 K zu 0,7 - 1,4 Mol-% gelöst, in reduzierenden Atmosphären ist die Löslichkeit von dreiwertigem Eisen kleiner als 5 Gew-% bei 1773 K (Sauerstoffdruck kleiner 0,01 bar) /49, 50/. Der Einbau von Fe^{2+}

erhöht die Löslichkeit von Ti^{4+} /49/. Der Einbau von Eisen erfolgt in Atmosphären mit niedrigen Sauerstoffpartialdrücken unter der Erzeugung von Sauerstoffleerstellen und Akzeptorniveaus im Korundgitter nach

$$2\ FeO = 2\ Fe'_{Al} + V_O^{\cdot\cdot} + 2\ O_O^x. \qquad (15)$$

Für die Sauerstoffdruckabhängigkeit gilt:

$$2\ Fe'_{Al} + V_O^{\cdot\cdot} + 1/2\ O_2(g) = 2\ Fe_{Al}^x + O_O^x, \qquad (16)$$

wobei bei größeren Eisenkonzentrationen Defektcluster gebildet werden. Der Einbau von TiO_2 erfolgt nach

$$3\ TiO_2 = 3\ Ti_{Al}^{\cdot} + V_{Al}^{'''} + 6\ O_O^x \qquad (17)$$

unter Erzeugung von Elektronendonatorniveaus. Für die Sauerstoffdruckabhängigkeit der Reaktion gilt:

$$3/4\ O_2(g) + 3\ Ti_{Al}^x = 3\ Ti_{Al}^{\cdot} + V_{Al}^{'''} + 3/2\ O_O^x \qquad (18)$$

Die simultane Dotierung mit Fe und Ti führt zur Leerstellenvernichtung:

$$3\ V_O^{\cdot\cdot} + 2\ V_{Al}^{'''} = 0 \qquad (19)$$

Eine geringe Defektkonzentration führt zu einer Verlangsamung der Transportprozesse im Aluminiumoxid und bei der Oxidation zu einem langsameren Schichtwachstum.

Von den drei möglichen Titandioxidmodifikationen Brookit, Anatas und Rutil ist nur der Rutil bei 1273 K in H_2-H_2O-Gemischen stabil. Daher soll nur die Struktur von Rutil betrachtet werden. Die Struktur ist von tetragonaler Symmetrie. Die Titanionen sind in einem innenzentrierten tetragonalen Gitter angeordnet und oktaedrisch von Sauerstoffionen umgeben. Die resultierenden TiO_6-Oktaeder sind so angeordnet, daß sich lange offene Kanäle parallel zur c-Achse durch das Gitter ziehen /51, 52/. Diese Kanäle sind auch für das anisotrope Verhalten der Diffusion und den hohen Anteil der interstitiellen Ionen verantwortlich. Rutil ist als nicht stöchiometrische Verbindung bekannt, die maximale Stöchiometrieabweichung von TiO_{2-x} beträgt bei 1273 K x = 0,0035. Bei 1273 K und einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-18} bar z. B. beträgt die Stöchiometrieabweichung 0,0031 /53/. In einer älteren Arbeit fanden die Autoren deutlich höhere Abweichungen (0,01 bei 1273 K und 10^{-19} bar Sauerstoffdruck) /54/. Sind die Abweichungen von der Stöchiometrie kleiner als 10^{-3} sind Sauerstoffleerstellen $V_O^{\bullet\bullet}$ die dominierenden Defekte. Sind die Abweichungen größer, überwiegen interstitielle Titanionen $Ti_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$, insbesondere bei hohen Temperaturen (größer als 1200 K) /54/. Bei sehr niedrigen Sauerstoffpartialdrücken ($< 10^{-16}$bar) treten in zunehmenden Maße auch $Ti_i^{\bullet\bullet\bullet}$-Defekte auf /55, 56/. Die Defektbildung erfolgt in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck nach

$$Ti_{Ti}^{x} + 2\ O_O^{x} = Ti_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + 3\ e' + O_2(g) \qquad (20)$$

$$Ti_i^{\bullet\bullet\bullet} = Ti_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + e' \qquad (21)$$

$$O_O^{x} = V_O^{\bullet\bullet} + 2\ e' + 1/2\ O_2(g). \qquad (22)$$

Die Bildungsenergien der Defekte $Ti_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$ und $V_O^{\bullet\bullet}$ sind zu 1042 - 1322 kJ/mol und zu 975 kJ/mol berechnet worden /57/. Die experimentellen Werte der Sauerstoffleerstellenbildung liegen deutlich niedriger /57/. Der Einbau von Wasserstoff erfolgt interstitiell durch Protonierung der Sauerstoffionen in den Kanälen parallel zur c-Achse. Der Wasserstoff wirkt wie im Korund als Donor und begünstigt die Reduktion von Kationen im Gitter. Weiterhin kann er zur Ladungskompensation von dreiwertigen Kationen im Rutilgitter eingebaut werden /58/. In mit Wasserstoff anreduziertem Rutil werden als überwiegende Punktdefekte dreiwertige interstitielle Titanionen bei hohen Temperaturen diskutiert /59/.
Eine der häufigsten Verunreinigungen in Rutil ist Aluminium. Aluminiumionen werden substitutionell nach zwei möglichen Mechanismen gemäß den diskutierten dominierenden Defekten im Rutil eingebaut /60/:

$$2\ Al_2O_3 + TiO_2 = 4\ Al'_{Ti} + 8\ O_O^{\times} + Ti_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet} \qquad (23)$$

oder

$$Al_2O_3 = 2\ Al'_{Ti} + 3\ O_O^{\times} + V_O^{\bullet\bullet}\ . \qquad (24)$$

Die Löslichkeitsgrenzen von Al^{3+} in Rutil betragen bei 1473 K 0,98 Mol-% und bei 1573 K 1,8 Mol-% /61/.

2.3. Mechanische Eigenschaften von Legierungen und Oxidschichten

Die Bildung schützender Oxidschichten auf Hochtemperaturlegierungen ist eine Voraussetzung für die Nutzung derartiger Werkstoffe in aggressiven Atmosphären bei hohen Temperaturen. Die schützende Wirkung einer Oberflächenschicht bleibt nur erhalten, wenn sie nicht nur gegen den chemischen Angriff aus der Gasatmosphäre sondern auch gegen die verschiedensten mechanischen Angriffe stabil ist. So unterliegen die Werkstoffe unter Einsatzbedingungen häufig einer Kriechbeanspruchung unter Zug- oder Druckkräften. Mitgeführte feste oder flüssige Teilchen in der Gasatmosphäre führen zur Erosion des Werkstoffes. Starke mechanische Spannungen werden zwischen dem Oxid und der Legierung auch durch Temperaturwechsel erzeugt, wobei die Größe der Spannungen durch die Größe der Temperaturdifferenz, der Wechselgeschwindigkeit und dem Unterschied zwischen den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Oxid und Metall bestimmt wird. Die Spannungen werden durch Abplatzen und Rißbildung in der Oxidschicht abgebaut /62/. Das Abplatzen und die Rißbildung von Oxidschichten unter Kriech- oder Temperaturwechselbeanspruchung läßt sich durch morphologische Studien und Schallemissionsmessungen nachweisen /63, 64/. Die Fehlpassungsdehnung ε des Oxids nach einem Temperaturwechsel ist zum Temperaturgradienten ΔT und zur Differenz der Ausdehnungskoeffizienten des Oxids und des Metalls $\Delta\alpha$ proportional /65, 66/:

$$\varepsilon_{Oxid} = \Delta\alpha \, \Delta T \qquad (25)$$

Aluminiumoxid und Chromoxidschichten weisen eine hohe Differenz der Ausdehnungskoeffizienten zum Metall auf und neigen daher zum Abplatzen ($\varepsilon_1 = 15 - 18 \cdot 10^{-6}\ K^{-1}$ für Stähle, $\varepsilon_2 = 7{,}3 \cdot 10^{-6}\ K^{-1}$ für Cr_2O_3 und $8{,}0 \cdot 10^{-6}\ K^{-1}$ für Al_2O_3 /65/).
Eine Zugbeanspruchung des Werkstoffes führt oberhalb einer bestimmten Dehngeschwindigkeit zur Rißbildung in der Oxidschicht senkrecht zur Zugrichtung. Diese kritische Dehngeschwindigkeit hängt von den Versuchsbedingungen ab. Die Verformung $\dot{\varepsilon}$ eines Materials kann als Summe der plastischen und elastischen Verformung beschrieben werden:

$$\dot{\varepsilon}_{Ox} = \dot{\varepsilon}_{el} + \dot{\varepsilon}_{pl} \tag{26}$$

Die plastische Verformung kann in Abhängigkeit von der Temperatur Gleitprozesse von Versetzungen beinhalten oder durch Kriechvorgänge bestimmt werden. Die Verformungsprozesse und Kriechvorgänge bei der Belastung von Werkstoffen seien daher etwas genauer diskutiert /67, 68/. Betrachtet man die Kriechgeschwindigkeit über größere Spannungsbereiche, so kann man die Funktion $\dot{\varepsilon}_s/D = f(\sigma)$ für $T > 0{,}5\ T_s$ mit D = Diffusionskoeffizient, σ als Spannung, $\dot{\varepsilon}_s$ als Kriechrate und T_s als Schmelztemperatur in drei Bereiche unterteilen. Im ersten Bereich gilt bei kleinen Spannungen

$$\dot{\varepsilon}_s = k_1 \sigma \tag{27}$$

Im zweiten Bereich, dem stationären Kriechen, das durch eine konstante Kriechgeschwindigkeit über einen längeren Zeitraum charakterisiert wird, wird der Zusammenhang zwischen der Kriechrate und der Spannung durch das Nortonsche Kriechgesetz darge-

stellt:

$$\dot{\varepsilon}_s = k_2 \quad \sigma^n \tag{28}$$

Der Spannungsexponent n besitzt häufig Werte zwischen 3 und 5. k_2 ist eine Konstante.
Im dritten Bereich folgt die Dehngeschwindigkeit bei hohen Spannungen einer Exponentialfunktion

$$\dot{\varepsilon}_s = k_3 \exp(\beta\sigma). \tag{29}$$

In einem Zeitstandversuch (unter konstanter Spannung im Gegensatz zu Versuchen unter konstanter Last P) erfolgt das Kriechen nicht mit konstanter Geschwindigkeit. Die Kriechgeschwindigkeit ändert sich vielmehr in charakteristischer Weise, die es erlaubt, die Kriechkurve in drei Bereiche zu unterteilen. Im ersten Bereich, dem sogenannten Übergangskriechen, nimmt die Kriechgeschwindigkeit gemäß

$$\dot{\varepsilon} = \varepsilon_s + n\beta\, t^{n-1} \tag{30}$$

ab, wobei n und β Konstanten sind. Die Abnahme der Kriechgeschwindigkeit entspricht einer Verfestigung des Werkstoffes durch den Abbau von Versetzungen. Der zweite, stationäre Kriechbereich läßt sich mit der Gleichung (28) beschreiben. Die Temperaturabhängigkeit des stationären Kriechens läßt sich durch eine Arrheniusbeziehung

$$\dot{\varepsilon}_s = k(\sigma) \exp(-E_{akt}/RT) \tag{31}$$

beschreiben mit E_{akt} als Aktivierungsenergie und R als allgemeiner Gaskonstante. Für das stationäre Kriechen wurden mehrere Modelle zur Erklärung der Vorgänge entwickelt. Für den Bereich niedriger Spannungen und hoher Temperaturen läßt sich der Kriechvorgang häufig nach dem Modell von Nabarro-und-Herring beschreiben. Es beruht auf Diffusionskriechen ohne Versetzungsbewegung. Bei der elastischen Formänderung eines Volumenelementes fließt ein Leerstellenstrom aus der Richtung der Dilatation in Richtung der Kompression und ein Strom von Atomen in umgekehrter Richtung. Quellen und Senken für die Leerstellen sind Korngrenzen. Die Transportwege führen durch das Korninnere. Die Kriechgeschwindigkeit ist dem Selbstdiffusionskoeffizienten und der Spannung proportional und umgekehrt proportional zur Temperatur und zum Quadrat des mittleren Korndurchmessers:

$$\dot{\varepsilon}_s = 10\,\sigma\,LD/(kTd^2) \qquad (32)$$

wobei L das Leerstellenvolumen, D der Diffusionskoeffizient, k die Boltzmannkonstante und d der mittlere Korndurchmesser sind. Das Nabarro-Herring Kriechen wird häufig zur Interpretation der Kriechverhältnisse in keramischen Materialien herangezogen. Coble betrachtete einen Diffusionstrom entlang der Korngrenzen, das Coble-Modell beschreibt das sogenannte Korngrenzenkriechen. Die Kriechraten sind proportional zum Korngrenzendiffusionskoeffizienten und zur Spannung und umgekehrt proportional zur Temperatur und zur dritten Potenz des mittleren Korndurchmessers:

$$\dot{\varepsilon}_s = 50\,\sigma\,LwD_b/(kTd^3) \qquad (33)$$

Das Modell besitzt ebenfalls eine große Bedeutung bei der Verformung keramischer Materialien.
Bei niedrigeren Temperaturen und niedrigen Spannungen überwiegt das sogenannte Korngrenzengleiten. Die stationäre Kriechgeschwindigkeit steht mit dem mittleren Korndurchmesser und der Spannung in folgendem Zusammenhang:

$$\dot{\varepsilon}_s \propto \sigma^m/d \qquad (34)$$

mit $1 \leq m \leq 3$ und $m < n$.

Für mittlere bis hohe Spannungen wurden Versetzungsmodelle entwickelt, in denen die Versetzungsbewegung als geschwindigkeitsbestimmend angesehen wird. So werden die Versetzungen an Hindernissen aufgestaut und der Werkstoff durch die Behinderung der Versetzungsbewegungen verfestigt (Ausscheidungshärtung durch Karbide und Nitride oder Oxide). Das Quergleiten von Schraubenversetzungen und das Klettern der Stufenanteile führt zur Annihilation mit Versetzungen entgegengesetzten Vorzeichens und damit zur Entfestigung. Im stationären Kriechbereich stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den verfestigenden und entfestigenden Prozessen ein. Die Kriechgeschwindigkeit ist der Geschwindigkeit der beweglichen Versetzungen direkt proportional:

$$\dot{\varepsilon}_s = p\, b\, v \qquad (35)$$

wobei p die Dichte der beweglichen Versetzungen, b der Burgersvektor und v die mittlere Geschwindigkeit der Versetzungen im Spannungsfeld ist.

Während der Kriechbeanspruchung eines Werkstoffes bilden sich sogenannte Kriechporen an den Korngrenzen und Korngrenzentripelpunkten durch Leerstellenkondensation und Gleiten auf den Korngrenzen. Die Vereinigung von Poren führt zur Rißkeimbildung und der Brucheinleitung des Werkstoffes. Die Rißbildung erfolgt bei Aluminiumoxid häufig an Inhomogenitäten und Ausscheidungen auf den Korngrenzen und an Korngrenzentripelpunkten /69 - 74/.

Die Rißbildung in der Oxidschicht wird nach Erreichen einer kritischen Dehnung ε_c bzw. einer kritischen Spannung σ_c erfolgen. Bei rein elastischem Verhalten ist dies bei

$$\sigma_c = E \cdot \varepsilon_c \tag{36}$$

der Fall.
Setzt man voraus, daß die Verformungsprozesse des Oxides und der Legierung gekoppelt ablaufen, so kann die Dehngeschwindigkeit mit der Dehngeschwindigkeit des Oxides gleichgesetzt werden, was bei kleinen stationären Kriechraten ($\dot{\varepsilon}_s < 10^{-8}\ s^{-1}$) erfüllt ist /64/, so läßt sich schreiben:

$$\dot{\varepsilon}_o = \dot{\varepsilon}_{Ox} = \dot{\sigma}/E + k_2\sigma^n \tag{37}$$

mit E als Elastizitätsmodul des gekoppelten Systems, $\dot{\sigma}$ als Spannungsänderung während des Kriechvorganges aufgrund von Querschnittsverminderungen durch die Probenverlängerung und die Bildung von Einschnürungen oder Rissen. Plastische Verformung des Oxids braucht nur bei kleinen Dehngeschwindigkeiten und hohen Temperaturen berücksichtigt zu werden.

Bei kleinen Dehnungsgeschwindigkeiten kann der Zeitpunkt der Deckschichtrißbildung durch laterales Oxidwachstum, welches für Oxide diskutiert wird, die sowohl durch Anionen als auch durch Kationendiffusion an Korngrenzen wachsen, verzögert werden. Das laterale Wachstum der Oxidschicht kann die durch die Zugbelastung hervorgerufene Dehnung ganz oder teilweise kompensieren. Die Gleichung (37) wird daher nach

$$\dot{\varepsilon}_{\sigma} - \dot{\varepsilon}_{lat} = \dot{\sigma}/E + k_2 \sigma^n \qquad (38)$$

modifiziert.

Bei Oxidschichten, die durch Kationentransport wachsen, können Risse in der Deckschicht wieder ausheilen. Die Ausheilfähigkeit bleibt bis zu bestimmten Dehngeschwindigkeiten $\dot{\varepsilon}_h$ bestehen, die nach

$$\dot{\varepsilon}_h = 2\, k_r/(x \cdot l_R) \qquad (39)$$

mit k_r als rationeller Zunderkonstante des Oxids, l_R als mittlerem Abstand der Deckschichtrisse in Zugrichtung und x als Länge des Diffusionsweges der Metallkationen im Oxid bestimmt ist /64/.

Neben den Zug- oder Kompressionsspannungen aufgrund einer äußeren Belastung können auch Spannungen während des Wachstums von Oxidschichten auftreten, die zum Versagen der Oxidschicht führen können. Die Spannungen wurden durch das Durchbiegen dünner, einseitig oxidierten Probe oder durch die Längenänderung von Metall-

spiralen nachgewiesen. Eine Übersicht über die Bestimmungsmethoden von Wachstumsspannungen gibt /75/.
Modellbetrachtungen zur Bestimmung von lateralen Wachstumsspannungen /76, 77/ führten zu dem Ergebnis, daß die mittlere Spannung von Oxidschichten, in welchen neues Oxid an Korngrenzen der Oxidschicht gebildet wird (Modell von Rhines und Wolf /78/), bei größerer Schichtdicke als die Korngröße unabhängig von der Oxiddicke ist. In dünnen Schichten hängt die Spannung in starkem Maße von der Schichtdicke ab. Die Kompressionsspannung ist der Dicke der neugebildeten Schicht in der Korngrenze direkt proportional und parallel zur Grenzfläche Metall-Oxid. Nach Speight und Harris /79/ ist der Mechanismus der Spannungserzeugung in Oxidkorngrenzen jedoch nicht haltbar, die Autoren schlagen als alternativen Mechanismus das Oxidwachstum in Rissen und offenen Poren vor.

Bei Temperaturen um 1300 K erfolgt das Kriechen von Aluminiumoxid nach einem Korngrenzengleitmechanismus. Bei Temperaturen oberhalb von etwa 1600 K wächst der Anteil an Diffusionskriechen nach dem Nabarro-Herring Mechanismus. Der Spannungsexponent in der Nortonschen Kriechformel (Gleichung (28)) liegt um 1, was auf das diffusionsbestimmte Kriechen hinweist /80, 81/. Bei Korngrößen zwischen 1 und 100 µm wird die Kriechgeschwindigkeit durch die Diffusion der Aluminiumionen im Gitter bestimmt. Die Aktivierungsenergien des Kriechens lagen zwischen 398 und 528 kJ/mol an Nickel- oder Magnesiumoxid dotierten Proben. Die Abhängigkeiten von der Korngröße, dem Sauerstoffpartialdruck und von der Dotierung wurden von verschiedenen Autoren untersucht /49, 82, 83/. Bei der Dotierung mit Eisen oder Titan wurden die Ergebnisse mit einem Kriechen nach Nabarro und Herring und geschwindigkeitsbe-

stimmender Aluminiumgitterdiffusion interpretiert. Jedoch wurden auch Anteile von Coble-Kriechen mit geschwindigkeitsbestimmender Aluminiumkorngrenzendiffusion bei niedrigen Temperaturen und kleinen Korngrößen beobachtet. Eine Erhöhung des Gehaltes an Eisen oder Titan erhöht die Kriechgeschwindigkeit, wobei das Kriechen zunehmend grenzflächenkontrolliert abläuft /49/, was durch geringe Korngröße, hoher Kationengitterdiffusion aber langsamer Kationenkorngrenzendiffusion und Ausscheidungen an Korngrenzen begünstigt wird. Die Aktivierungsenergien des Kriechens nehmen mit der Korngröße zu. Im undotierten Al_2O_3 steigt die Aktivierungsenergie von 544 kJ/mol an Luft zu 627 kJ/mol bei 10^{-9} bar an, die Dotierung mit Fe führt bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-9} bar zu einer Abnahme der Aktivierungsenergie auf 398 kJ/mol /83/. Die Dotierung von Ti zu Aluminiumoxid führt zunächst bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-9} bar zu einer Abnahme der Aktivierungsenergie des Kriechens und bei höheren Titankonzentrationen (7000 ppm) zu einer Zunahme auf 584 kJ/mol (von 459 kJ/mol bei 500 ppm) bis knapp unter den Wert des undotierten Oxids /84/. An den Korngrenzen findet weder in donor- noch in akzeptordominierten Materialien schneller ionischer Transport statt. Die Autoren postulieren daher die Diffusion von ungeladenen interstitiellen Sauerstoffatomen entlang der Korngrenzen /83, 84/.

2.4. Oxidation von Legierungen

Bei der Oxidation von Metallen in korrosiven Gasatmosphären bei hohen Temperaturen sind eine Reihe von Elementarschritten denkbar, von denen jeder unter bestimmten Bedingungen geschwindigkeitsbestimmend sein kann. Die Elementarschritte sind schematisch in der Abbildung 3 dargestellt.

Wenn eine "saubere" Metalloberfläche dem Angriff korrosiver Gase ausgesetzt wird, so bildet sich bei festem Reaktionsprodukt zwischen Gas und Metall eine Zunderschicht. Das korrosive Gas ist in dieser Arbeit ein Gemisch aus Wasserstoff und Wasserdampf, der als Sauerstoffüberträger wirkt. Das Frühstadium der Oxidation wird als Anlaufperiode bezeichnet. Während dieser Periode laufen im wesentlichen folgende Vorgänge ab:

1. Antransport der Wassermoleküle aus der Gasphase
2. Adsorption an der Metalloberfläche unter Spaltung des Wassermoleküls und Chemisorption von Sauerstoff
3. Lösung des Sauerstoffs im Metall und Diffusion in das Substratinnere
4. Ausfällung von Oxid nach Überschreitung des Löslichkeitsproduktes im Metall
5. Ausbildung eines nichtepitaktischen polykristallinen Primärfilmes.
6. Auftreten monokristalliner, epitaktischer Oxidkeime auf der Metalloberfläche und Zusammenwachsen der Kristallite
7. Dickenwachstum der Oxidschicht

Die Schritte 5 und 6 sind in ihrer Reihenfolge nicht festgelegt, der eine oder der andere Schritt kann auch ganz entfallen.

Der Anlaufperiode folgt die Zunderperiode, wobei die Anlauf-

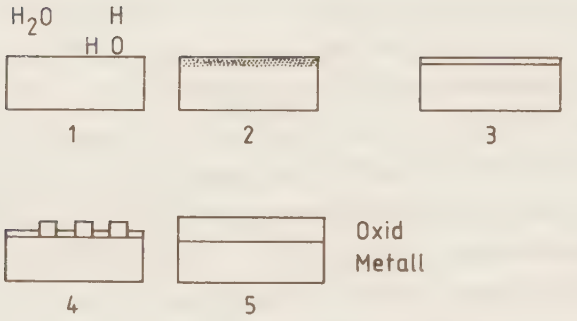


Abb. 3: Elementarschritte bei der Oxidation eines Metalles mit Wasser: 1 dissoziative Adsorption von Wasser aus der Gasphase, 2 Lösung von Sauerstoff in einer Oberflächenschicht und Ausfällung von Oxidpartikeln
3 Koaleszenz der Oxidteilchen unter Schichtbildung, 4 Auftreten epitaktischer Oxidkeime an der Oberfläche, 5 Schichtwachstum

periode bei hohen Temperaturen und hohen Partialdrücken des Oxidationsmittels rasch durchlaufen werden kann. Nach der Bildung einer dünnen Schicht von einigen 100 nm setzt das Wachstum von dickeren Schichten ein. Die Verzunderung wird durch folgende Reaktionsschritte bestimmt:

1. Metalldurchtritt durch die Phasengrenze Metall-Metalloxid
2. Diffusion des Metalls oder des Sauerstoffs in Form von Ionen, und von Elektronen oder Defektelektronen durch die Deckschicht.
3. Einbau des Sauerstoffes an der Phasengrenze Deckschicht-Gas oder Deckschicht-Metall

Auf die einzelnen Mechanismen sei im folgenden etwas näher eingegangen.

2.4.1. Einfluß des Gasphasentransportes

In den Anfangsstadien der Oxidation von Metallen bei hohen Temperaturen wird häufig eine lineare Beziehung zwischen der Massenzunahme der Probe durch die Sauerstoffaufnahme und der Zeit beobachtet:

$$\Delta m/A = k_1 t \qquad (40)$$

mit Δm = Massenzunahme

A = Probenoberfläche

k_1 = Geschwindigkeitskonstante

Als Ursache für ein derartiges Zeitverhalten werden entweder eine geschwindigkeitsbestimmende Phasengrenzreaktion oder der Gasphasenantransport des Oxidationsmittels diskutiert. Die Unterscheidung der beiden Mechanismen ist nicht immer leicht. Rahmel /85/ führte jedoch einige Unterscheidungsmöglichkeiten an. So ist die Phasengrenzreaktion unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit des Gases und ist im allgemeinen keine lineare Funktion des Sauerstoffpartialdruckes. Die Reaktionsgeschwindigkeit weist eine starke Temperaturabhängigkeit auf, die beobachteten Aktivierungsenergien liegen bei Phasengrenzreaktionen zwischen 42 und 167 kJ/mol /85/.

Ist der Gasphasentransport geschwindigkeitsbestimmend, so hängt die Oxidationsgeschwindigkeit linear von der Quadratwurzel aus der Strömungsgeschwindigkeit des Gases ab und ist eine lineare Funktion des Sauerstoffpartialdruckes. Der Stofftransport im Gas hängt ferner von der kinematischen Viskosität des Gases ab und ist nahezu temperaturunabhängig.

Setzt man eine laminare Strömung entlang einer Platte voraus, ergibt sich der im Mittel auf die Platte pro Zeit und Flächeneinheit eintreffende Fluß des Oxidationsmittels nach /85 - 90/ zu

$$j_{ox} = n_{ox}/A = 4/3\ M_{ox}\ (D\ u/h)^{1/2}\ (D/\nu)^{1/6}\ (c^{o}_{ox} - c^{s}_{ox}) \quad (41)$$

mit n = Molzahl des pro Zeiteinheit aufgenommenen Oxidationsmittels

D = Diffusionskoeffizient des Oxidationsmittels (O_2)

M = Molekulargewicht des Oxidationsmittels

u = Strömungsgeschwindigkeit des Gases

h = Anströmlänge des Gases an die Platte

$\nu = \eta/\rho$ kinematische Viskosität

ρ = Gasdichte

η = Viskosität

c_{ox}^{o} = Konzentration des Oxidatonsmittels im anströmenden Gase

c_{ox}^{s} = Konzentration auf der Oberfläche im Gleichgewicht mit dem Oxid und dem Metall.

Erfolgt die Oxidation mit Wasserdampf, muß der Faktor 4/3 halbiert werden, da pro Molekül Wasser nur ein Atom Sauerstoff antransportiert wird.

2.4.2. Einfluß der Phasengrenzreaktion

Liegt eine Geschwindigkeitskontrolle der Oxidation durch eine Phasengrenzreaktion vor, so beobachtet man eine lineare Zeitabhängigkeit der Massenzunahme. Die Phasengrenzreaktion des Methan-, des Ammoniakzerfalls, der CO- und CO_2-Spaltung oder der Wasserdissoziation auf Metallen und Oxiden wurden in einer Reihe von Arbeiten untersucht /87, 91 - 98/.

Im Anfangsstadium einer Oxidationsreaktion verläuft die Diffusion der oxidbildenden Elemente bei kleinen Schichtdicken noch schnell und die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch andere Teilschritte, besonders die Reaktionen an den Phasengrenzen Gas-Metalloxid oder Metalloxid-Metall begrenzt. Die Sauerstoffübertragung aus CO-CO_2- und H_2-H_2O-Gemischen auf Metallen und FeO wurde von Grabke et al. untersucht /91, 92, 94/. Da die Experimente dieser Arbeit hauptsächlich in H_2-H_2O-Gemischen durchgeführt wurden, soll die Diskussion auf dieses Gasgemisch beschränkt werden. Die Sauerstoff-

übertragung vom Wasser auf die Oberfläche eines Metalls oder Oxids erfolgt nach der Reaktionsgleichung

$$H_2O(g) = H_2(g) + O(ads), \qquad (42)$$

wobei folgende Teilreaktionen ablaufen können:

$$H_2O(g) = H_2O(ads) \qquad (43)$$

$$H_2O(ads) = OH(ads) + H(ads) \qquad (44)$$

$$OH(ads) = O(ads) + H(ads) \qquad (45)$$

$$2\ H(ads) = H_2(ads) \qquad (46)$$

$$H_2(ads) = H_2(g) \qquad (47)$$

Die Sauerstoffaktivität eines H_2-H_2O-Gemisches ist gegeben durch

$$P_{H_2O} / P_{H_2} = a_O \propto (P_{O_2})^{1/2} \qquad (48)$$

Wird ein Metall bei hohen Temperaturen in ein strömendes Wasserstoff-Wassergemisch gebracht, so wird Sauerstoff übertragen und ein Gleichgewicht zwischen der Sauerstoffaktivität in der Gasphase und im Festkörper eingestellt. Ist die Sauerstoffaktivität so klein, daß das Metall noch nicht oxidiert wird, wird Sauerstoff auf der Oberfläche adsorbiert und im Metall absorbiert. Die Oberfächenkonzentration und die Konzentration an gelöstem Sauerstoff werden durch die Sauerstoffaktivität der Gasphase bestimmt.

Wird die zur Bildung des niedrigsten Oxides erforderliche Sauerstoffaktivität überschritten, wird eine beträchtliche Menge an Sauerstoff von der Gasphase auf den Festkörper übertragen und an der Metalloberfläche entsteht eine Oxidschicht. Der Sauerstoffgehalt des Oxides hängt innerhalb seines Homogenitätsbereiches von der Sauerstoffaktivität in der Gasphase ab. Die Oxidbildung erfolgt im in dieser Arbeit untersuchten System Fe-Al-Ti bei 1273 K schon in sehr trockenem Wasserstoff. Die Geschwindigkeit der Sauerstoffübertragung erfolgt bei hohen Temperaturen (1300 K) auf Wüstit nach der Reaktion in Gleichung (45) mit der Geschwindigkeit v /91, 94/ nach

$$v = k(a_O)\ {}^{P}H_2O\ /\ ({}^{P}H_2)^{1/2}\ (1 - a_O\ {}^{P}H_2\ /\ {}^{P}H_2O) \qquad (49)$$

wobei die Geschwindigkeitskonstante k noch eine Funktion der Sauerstoffaktivität an der Oxidoberfläche ist. Diese Abhängigkeit kann ausgedrückt werden durch die Beziehung

$$k(a_O) = k' \cdot a_O^{-n} \qquad (50)$$

mit $0{,}7 \leq n \leq 1$.

Für den Fall, daß die Oxidationgeschwindigkeit ausschließlich durch die Oberflächenreaktion begrenzt wird, ist in der wachsenden Oxidschicht annähernd thermodynamisches Gleichgewicht zwischen der Oxidoberfläche und dem Metall eingestellt. Die Sauerstoffaktivitäten an den Phasengrenzen Oxid-Gas und Metall-Oxid sind nur wenig verschieden. Bei fortschreitendem Wachstum der Schicht wird der Gradient der Sauerstoffaktivität in der

Schicht anwachsen, bis schließlich im rein diffusionsbestimmten Fall die Oberfäche mit der Gasphase im Gleichgewicht ist. Entsprechend wird schon während des Überganges zum parabolischen Wachstum die Geschwindigkeit der Sauerstoffübertragung abnehmen. Der Wert der Geschwindigkeitskonstanten $k(a_O)$ nimmt von seinem Maximalwert (bei Gleichgewicht der Oxidoberfläche mit dem Metall) bis zu dem Wert bei Gleichgewicht mit dem Gasgemisch ($a_O = {}^{P}H_2O / {}^{P}H_2$) ab. Die mathematische Behandlung dieses Falles führte Wagner /99/ durch, ein experimentelles Beispiel ist die Oxidation von Chrom in H_2-H_2O-Gemischen /100/.

2.4.3. Sauerstofflöslichkeit und innere Oxidation

Die innere Oxidation sei am Beispiel einer binären Legierung A-B mit geringen Gehalten der Komponente B erklärt. Das binäre Oxid BO sei thermodynamisch stabiler als das Oxid AO. Die Legierungskomponente B ist demnach unedler als A. Der in die Legierung eindiffundierende Sauerstoff reagiert innerhalb der Legierung mit der Komponente B zum Oxid BO welches in einer Randschicht der Dicke X als feinverteilte Phase ausgeschieden wird. Diesen Vorgang bezeichnet man als innere Oxidation. Eine notwendige Voraussetzung für die innere Oxidation ist eine gewisse Sauerstofflöslichkeit in der Legierung. Die Löslichkeit ist der Quadratwurzel aus dem Sauerstoffpartialdruck in der Gasphase proportional (Sievertsches Gesetz) solange keine äußere Oxidschicht gebildet wird. Eine weitere Voraussetzung ist, daß der Sauerstoff schneller in das Legierungsinnere hineindiffundieren muß als die Komponente B an die Oberfläche der Legierung.

Da die innere Oxidation diffusionskontrolliert abläuft, ist das Quadrat der Eindringtiefe X eine lineare Funktion der Oxidationszeit bei der Bildung des Oxids BO.

$$X^2 = 2\, N_O^{(s)}\, D_O\, t \,/\, (\, \gamma\, N_B^{(0)}) \qquad (51)$$

mit $N_O^{(s)}$ Löslichkeit des Sauerstoffs in der Matrix

D_O Diffusionskoeffizient des Sauerstoffs in der Matrix

t Zeit

γ stöchiometrischer Faktor

$N_B^{(0)}$ ursprünglicher Molenbruch des gelösten oxidbildenden Metalls

Innere Oxidation kann allein oder gleichzeitig mit einer äußeren Oxidation des Basismetalls A auftreten. Der erste Fall tritt auf, solange kein Oxid AO gebildet wird. Tritt jedoch gleichzeitig innere und äußere Oxidation auf, so ist die innere Oxidation unabhängig vom äußeren Sauerstoffpartialdruck, weil bei der Bildung einer Oxidschicht aus AO auf der Legierung der Sauerstoffpartialdruck an der Phasengrenze Oxid/Metall durch das Gleichgewicht A/AO festgelegt wird.

Überschreitet die Konzentration der unedlen Legierungskomponente B einen bestimmten Wert, der von der Sauerstoffaktivität an der Legierungsoberfläche abhängt, werden keine inneren Oxide mehr gebildet. Das Oxid BO wächst in Form einer geschlossenen Schicht auf der Legierung. Die Bedingungen, bei denen der Übergang von der inneren zur äußeren Oxidation stattfindet, wurden zum Beispiel von Smeltzer und Whittle /101/ untersucht. Die Diffusion des unedlen Elementes B nimmt mit seiner Konzentration in der Le-

gierung zu. Die Zone der inneren Oxidation wird schmaler und es erfolgt schließlich der Übergang zur äußeren Oxidation, wenn die Diffusion von B in der Legierung schneller als die Diffusion des Sauerstoffs wird.

Die innere Oxidation wird häufig in Legierungen beobachtet, die kleine Zusätze reaktiver Metalle wie seltene Erden (Ce, Y, La,) oder Aluminium, Titan, Zirkon, Hafnium, Niob usw. enthalten. Nach Boggs /102/ sind zur Ausbildung einer gut schützenden Aluminiumoxidschicht Zusätze von 6 - 8 % Aluminium zu Eisen bei Temperaturen oberhalb von 1070 K nötig. Der Übergang von innerer zu äußerer Oxidation erfolgt bei 1070 K in Sauerstoff bei einem Aluminiumgehalt der Legierung um 3 % /102/.

Die innere Oxidation kann zur Bestimmung der Sauerstoffpermeabilität einer Legierung benutzt werden. Beispiele für das System Co-Ti und Fe-Ti sind in /103/ und /104/ gegeben.

2.4.4. Oxidkeimbildung und Epitaxie

Nach dem Adsorptionsschritt und der Lösung des Oxidationsmittels in den ersten Atomlagen des Metalls erfolgt die Oxidkeimbildung heterogen an der Metalloberfläche (äußere Oxidation), wenn eine gewisse Überschreitung $\Delta\mu$ gegeben ist /105, 106/. Die freie Bildungsenthalpie ΔG der Keimbildung ergibt sich zu

$$\Delta G = -\Delta G_V + \Delta G_O + \Delta G_E \qquad (52)$$

mit ΔG_V als Volumenanteil der freien Bildungsenthalpie,

ΔG_O als Oberflächenanteil und

G_E als elastischer Verzerrungsanteil.

$$\Delta G_V = 4/3 \; \pi \, r^3 \, \Delta g_V \qquad (52a)$$

mit Δg_V Änderung der freien Volumenenthalpie beim Phasenübergang

$$\Delta G_O = 4 \; r^2 \pi \sigma \qquad (52b)$$

mit σ freie Grenzflächenenthalpie Keim/Umgebung

$$\Delta G_E = 4/3 \; \pi \, r^3 \; G \; \theta^2 \qquad (52c)$$

mit G Schermodul

θ Scherverformung

Der Volumenanteil der freien Keimbildungsenthalpie ist unter der Annahme einer Kugelgestalt des Keimes der dritten Potenz des Keimradius r proportional, der Oberflächenanteil dem Quadrat des Radius und der freien Grenzflächenenthalpie Kristall/Umgebung proportional. Die freie elastische Verzerrungsenergie ist bei Ausscheidungsvorgängen in Festkörpern zu berücksichtigen. Beispiele dafür sind die innere Oxidation oder die Ausscheidung von Karbiden in Stählen. Die Keimbildung in fester Phase kann nach drei Arten erfolgen. So erfolgt zum Beispiel die Ausscheidung von TiC in Stählen kohärent, d. h. die Kristallstruktur der sich ausscheidenden Phase hat verglichen mit der Mutterphase die gleiche Anordnung der Gitterpunkte. Weiterhin kann die Keimbildung durch Scherung erfolgen, wobei die neue Phase aus der Scherung der Mutterphase hervorgeht. Ein Beispiel hierfür ist die Umwandlung

von α-CuZn in β-CuZn. Schließlich kann die Keimbildung auch inkohärent erfolgen. Die Kristallstruktur des Keimes steht mit der der Mutterphase in keinem Zusammenhang. Die Keimbildungsarbeiten ΔG^* nehmen in der Reihenfolge kohärent, Scherung und inkohärent zu. Kristallbaufehler wie Punkt-, Liniendefekte, Poren und Korngrenzen katalysieren die Fremdkeimbildung aufgrund ihres höheren Energieinhaltes gegenüber dem Gitter. Die Keimbildungsarbeit ΔG^* wird in chemischen Reaktionen unter anderem durch die freie Reaktionsenthalpie aufgebracht. Die Keimbildungsarbeit ist eine Funktion der Keimgröße und muß bis zu einem kritischen Keimradius r^* aufgebracht werden. Der Zusammenhang zwischen der freien Keimbildungsarbeit und dem Keimradius bei homogener Keimbildung aus der Schmelze ist in der Abbildung 4 dargestellt. Der elastische

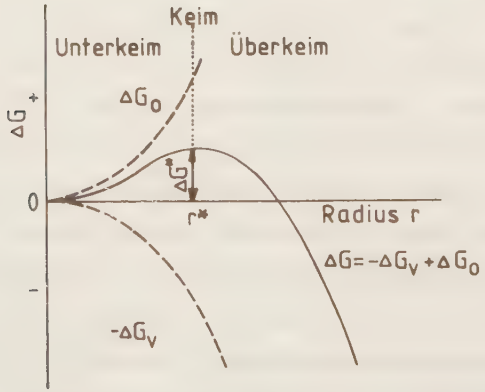


Abb. 4: Freie Bildungsenthalpie eines Teilchens als Funktion seines Radius.

Anteil wurde hier vernachlässigt. Aus der Abbildung erkennt man, daß bis zu einer kritischen Keimgröße zusätzliche Arbeit aufgewendet werden muß, um die Differenz zwischen der freien Oberflächenenthalpie und dem Volumenanteil auszugleichen. Keime, die einen kleineren Radius als r^* aufweisen, werden als Unterkeime und Keime mit größerem Radius als Überkeime bezeichnet.

Die verschiedenen Möglichkeiten der Keimbildung an Oberflächen zeigt die Abbildung 5. So erfolgt bevorzugte Kristallisation an Stufen an der Kristalloberfläche (a), wie Polierspuren, an den Rändern von Mulden in der Oberfläche (b), auf oder an Verunreinigungen (c und d). Weiter hängt die Bildung eines Oberflächenfilms von den Abscheidungsbedingungen ab. Die Abbildung 6 zeigt die verschiedenen Arten der Oxidfilmbildung als Funktion der Übersättigung und der Temperatur. So erfolgt bei sehr kleiner Übersättigung keine Keimbildung (1). Bei hoher Übersättigung und niedriger Temperatur bilden sich amorphe Filme aus (2), mit höherer Temperatur und hoher Übersättigung erfolgt die Ausbildung von polykristallinen Filmen (3) und schließlich bei mittlerer Übersättigung und hohen Temperaturen das Wachstum einkristalliner Filme (4). Die Temperatur ab der epitaktisches Wachstum (d. h. die Keime stehen mit der Unterlage in einer Orientierungsbeziehung) möglich ist, wird als epitaktische Temperatur T_E bezeichnet. Die Lage der gestrichelten Linie, die das monokristalline Gebiet (4) vom Gebiet ohne Keimbildung (1) trennt, und die Lage der durchgezogenen Linie hängen von der Art und Menge der Verunreinigungen im System ab. So können Verunreinigungen die Bildung einkristallinen Materials katalysieren. Epitaxie kann nach drei Mechanismen auftreten. So unterscheidet man den Frank-van-der-Merwe, den Stransky-Krastanov und den Volmer-Weber Mecha-

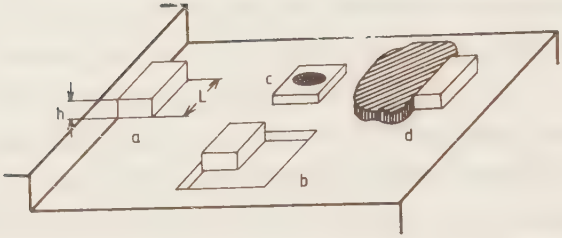


Abb. 5: Bevorzugte Keimbildungsplätze auf einer Kristalloberfläche a) Anlagerung an Stufen, b) Anlagerung an den Rändern von Mulden, c) Anlagerung auf und d) an Verunreinigungen

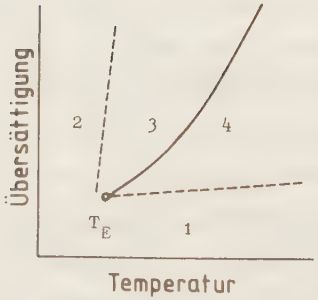


Abb. 6: Abhängigkeit der Keimbildung von der Temperatur und der Übersättigung. 1 Gebiet ohne Keimbildung, 2 Gebiet der amorphen Filmbildung, 3 Gebiet der Bildung von polykristallinen Keimen, 4 Gebiet der einkristallinen Filmbildung, T_E epitaktische Temperatur (nach /105/)

nismus. Die drei Mechanismen sind in der Abbildung 7 schematisch dargestellt. Epitaxie nach dem Frank-van-der-Merwe Mechanismus wird beobachtet bei starker Haftung und vollkommener Benetzung. Die Änderung der freien Oberflächenenergie $\Delta\gamma$ ist kleiner als Null oder die freie Adhäsionsenergie γ_s ist größer als die doppelte freie Oberflächenenergie γ. Die Übersättigung liegt zwischen der Energiedifferenz dE der Bindungsenergie zwischen nächsten Nachbarn im Kristall und der Adsorptionsenergie und Null. Der Volmer-Weber Mechanismus wird beobachtet, wenn die Änderung der freien Oberflächenenergie größer als Null oder $2\Delta\gamma > \Delta\gamma_s$ ist. Die Übersättigung ist größer als Null. Der Stransky-Krastanov Mechanismus kann als Kombination der beiden vorherigen Mechanismen aufgefaßt werden. Für die ersten Schichten gilt $\Delta\mu < 0$ und $\Delta\gamma < 0$. Daraufhin erfolgt dreidimensionale Keimbildung mit $\Delta\mu > 0$ und $\Delta\gamma > 0$. Ferner gilt $2\Delta\gamma = \Delta\gamma_s$. Da im allgemeinen die Gitterparameter des Substrates und des Keimes nicht übereinstimmen, wird bei epitaktischer Abscheidung eine Fehlpassungsspannung erzeugt, die beispielsweise durch den Einbau von Stufenversetzungen oder Mischphasenbildung abgebaut werden kann.

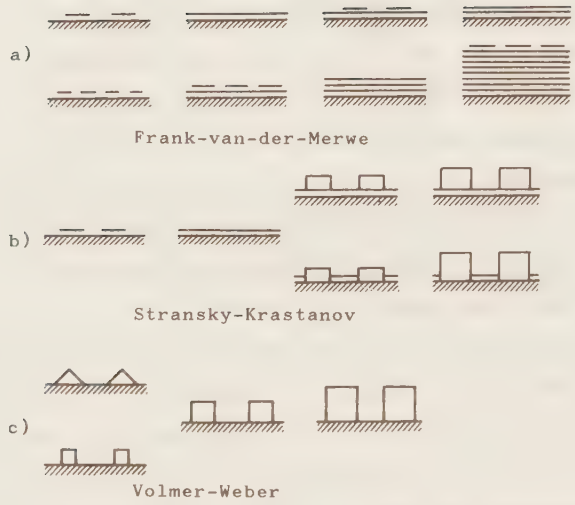


Abb. 7: Schematische Darstellung der verschiedenen Epitaxiemechanismen a) nach Frank-van-der-Merwe, Bildung einkristalliner Schichten bei kompletter Benetzung und starker Haftung, b) nach Stransky-Krastanov bei mittlerer Benetzung und Haftung, c) nach Volmer-Weber bei schwacher Haftung (nach /105/)

2.4.5. Schichtdickenwachstum, Wagnersches Zundergesetz

Der mathematischen Behandlung der Kinetik der Metalloxidation liegt das folgende einfache Modell zugrunde (Abb. 8) /107/. Auf der Oberfläche des Metalls M bildet sich ein kompaktes gut haftendes Oxid MO, wobei der Transport von Ionen oder Elektronen geschwindigkeitsbestimmend ist. An den Phasengrenzen Metall/Oxid und Oxid/Gas herrscht lokales thermodynamisches Gleichgewicht. Die Stöchiometrieabweichungen des Oxides sind klein. Die Schichtdicke des Oxides ist so groß, daß Raumladungseffekte durch den Aufbau einer elektrischen Doppelschicht vernachlässigbar werden. Die Sauerstofflöslichkeit im Metall wird ebenfalls nicht berücksichtigt. In den meisten Oxiden ist die elektrische Leitfähigkeit wesentlich größer als die ionische. In vielen Fällen überwiegt auch Anionen- oder Kationentransport den anderen um mehrere Größenordnungen, so daß die langsamere Spezies vernachlässigt werden kann.

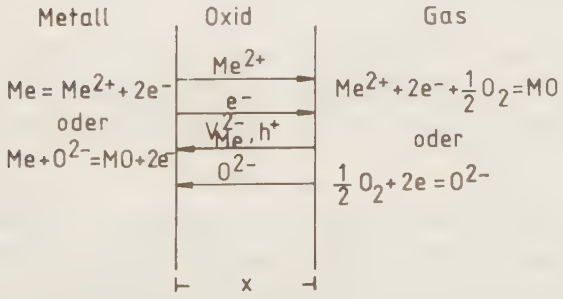


Abb. 8: Schematische Darstellung der Transportprozesse durch die Oxidschicht bei der Metalloxidation

Der Fluß j_i der Teilchen i ist der Konzentration c_i und der Ionenbeweglichkeit B_i proportional und durch die Gradienten des chemischen und des elektrischen Potentials in der Schichtdicke x bestimmt. Damit ergibt sich der Teilchenfluß der Ionensorte i zu

$$j_i = c_i B_i / N_A \; (\partial \mu_i / \partial x + z_i F \; \partial \varphi / \partial x) \qquad (53)$$

mit N_A Avogadro-Konstante

z_i Ionenladung

F Faraday-Konstante

φ elektrisches Potential

Die weitere Ableitung führt schließlich zum parabolischen Zundergesetz

$$x^2 = k_r \; t \qquad (54)$$

mit x Dicke der Zunderschicht und

k_r rationelle Zunderkonstante.

Die Zunderkonstante steht mit dem Gradienten des chemischen Potentials und dem Diffusionskoeffizienten des Kations in folgendem Zusammenhang:

$$k_r = (RT)^{-1} \int_{\mu''_M}^{\mu'_M} D_M \; d\mu_M \qquad (55a)$$

wobei μ'_M das chemische Potential des Metalls an der Phasengrenze Metall/Oxid und μ''_M das Potential an der Phasengrenze Oxid/Gas bezeichnet. Für den Fall der geschwindigkeitsbestimmenden Dif-

fusion von Sauerstoff lautet die Gleichung

$$k_r = (RT)^{-1} \int_{\mu'_O}^{\mu''_O} D_O \, d\mu_O \qquad (55b)$$

wobei D_O den Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffs im Oxid und μ' und μ'' die chemischen Potentiale des Sauerstoffs an den Phasen grenzen bezeichnen.

Neben dem Schichtdickenwachstum wird häufig die Massenzunahme einer Metallprobe während der Oxidation gemessen. Die Formulierung des Wachstumsgesetzes lautet entsprechend

$$(\Delta m/A)^2 = k_p \, t \qquad (56)$$

wobei $\Delta m/A$ die auf eine Einheitsfläche bezogene Massenzunahme bedeutet. Der Zusammenhang zwischen der parabolischen und der rationellen Zunderkonstante ist durch

$$k_p = (V_s \, Z_O)^2 \, k_r \, / \, (2 \, M_O^2) \qquad (57)$$

mit V_s mittleres Äquivalentvolumen der Oxidschicht

Z_O Wertigkeit des Sauerstoffs und

M_O relative Atommasse von Sauerstoff gegeben.

Bei der Oxidation von Legierungen werden die Zusammenhänge komplizierter, da die einzelnen Legierungskomponenten unterschiedliche Sauerstoffaffinitäten und Diffusivitäten besitzen. Ferner können kompliziertere Phasen und Lösungen gebildet werden. Eine Klassifizierung der verschiedenen Reaktionstypen wurde von Wagner gegeben /108 - 111/.

In Vielkomponentensystemen wie Legierungen können bei der Hochtemperaturoxidation zahlreiche Oxidphasen mit zum Teil komplizierten Zusammensetzungen gebildet werden. Für den Fall einer diffusionskontrollierten Oxidationsreaktion müssen die Flüsse der beteiligten Teilchen im Metall und den Oxidphasen und ihre Wechselwirkung untereinander berücksichtigt werden. Für ternäre Systeme sind eine Reihe von Lösungsansätzen entwickelt worden. Die mathematische Behandlung nach dem "Diffusion Path Concept" setzt jedoch die vollständige Kenntnis der Phasenbeziehungen im System und der Defektstrukturen der einzelnen Phasen voraus /112, 113/. Nach dem ersten Fickschen Gesetz ist der Diffusionsfluß der i-ten Komponente J_i gegeben durch

$$J_i = - \nabla D_{ik} C_k \tag{58}$$

mit D_{ik} Diffusionskoeffizient der i-ten Komponente in der k-ten Phase

$\nabla = \partial/\partial x + \partial/\partial y + \partial/\partial z$, Nabla Operator und

C_k Konzentration in der k-ten Phase.

Das zweite Ficksche Gesetz ergibt sich entsprechend zu

$$\partial C_i/\partial t = \nabla D_{ik} \nabla C_k \tag{59}$$

Für den Fall der Konzentrationsunabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten können sie vor den ersten Differentialoperator gezogen werden, was bei kleinen gegenseitigen Lösungskonzentrationen erfüllt ist.

Die Behandlung der Oxidation von Legierungen nach diesem Konzept ist aufgrund fehlender Daten nur in wenigen Fällen und unter starken Vereinfachungen möglich. Beispiele für eine Anwendung des Konzepts zur Beschreibung der Oxidationsverhalten von Fe-Ni, Fe-Cr und Ni-Cr bei 1273 K finden sich in /112/.

2.4.6. Abweichungen vom parabolischen Zundergesetz

In vielen Fällen werden Abweichungen vom Wagnerschen Zundergesetz beobachtet, da die bei der Ableitung gemachten Voraussetzungen nicht immer erfüllt sind. So kann die Phasengrenzreaktion geschwindigkeitsbestimmend sein oder eine Abdampfung des Oxids von der Metalloberfläche stattfinden. Oftmals werden auch keine kompakten haftenden Oxidschichten erzeugt, wobei die Rißbildung und das Abplatzen der Schicht zu einer wiederholten Beschleunigung der Sauerstoffaufnahme führen.
Bei sehr schlecht leitenden Oxidschichten kann die Oxidationsgeschwindigkeit durch die Bildung einer Raumladungsrandschicht in Abhängigkeit vom Oxidationsmechanismus erhöht oder erniedrigt werden. Die Adsorption von Gasmolekülen (Sauerstoff) führt zur Bildung einer negativ geladenen Oberflächenschicht auf dem Oxid, so daß für die Bewegung von Defekten und Ionen im Oxid neben dem chemischen Potentialgradienten auch ein elektrischer Potentialgradient berücksichtigt werden muß. Das elektrochemische Potential der an der Reaktion beteiligten Komponenten läßt sich additiv aus dem chemischen Potential und dem elektrischen Potential darstellen:

$$\mu_i^{\alpha}(x) = \mu_i^{\alpha} + z_i F \varphi_i^{\alpha}(x) \qquad (60)$$

mit $\mu_i(x)$ elektrochemisches Potential der Teilchensorte i in der Phase α, ortsabhängig

μ_i^{α} chemisches Potential der Teilchensorte i in der Phase

z_i Ladung der Teilchensorte i

F Faradaykonstante

φ_i inneres elektrisches Potential der Phase

Ein Maß für die Reichweite des elektrischen Potentials ist die Debye-Länge. So gibt den Abstand von der Oberfläche in das Innere eines Halbleiters (Oxids) an, nach dem das Potential auf 1/e seines ursprünglichen Betrages gefallen ist. Die Debyelänge ℓ errechnet sich nach der Debye-Hückel Theorie der Elektrolyte /114 - 116/ für einen n-Halbleiter zu

$$(1/\ell)^2 = 8\pi n_e e^2/(\epsilon kT) \qquad (61)$$

mit n_e Anzahl der Elektronen pro Einheitsvolumen

e Elementarladung

ϵ Dielektrizitätskonstante

k Boltzmannkonstante.

Die Debyelänge liegt für Aluminiumoxid in der Größenordnung von 1 nm /117/. Je nach den verschiedenen Modellansätzen werden logarithmische oder invers logarithmische Wachstumsgesetze erwartet und zum Teil bei niedrigen Temperaturen und kleinen Schichtdicken beobachtet. Eine Zusammenfassung der verschiedenen Modell-

ansätze geben Smeltzer und Young /118/. Ein Einfluß auf die Wachstumskinetik von Aluminiumoxid auf Fe-Al-Ti-Legierungen ist nicht zu erwarten. Die Wägeempfindlichkeit betrug 1 µg, was einer Oxidschichtdicke von ca. 5 nm entspricht. Bei einer Debyelänge von 1 nm sollten Raumladungseffekte im Rahmen der Wägegenauigkeit nicht mehr meßbar sein.

Geht man davon aus, daß der Diffusionskoeffizient des Teilchens, das das Schichtwachstum bestimmt, sich mit der Zeit ändert, erhält man ebenfalls Abweichungen vom parabolischen Gesetz. Diese Abweichungen werden beobachtet, wenn der Korngrenzentransport geschwindigkeitsbestimmend für das Schichtwachstum ist (Al_2O_3, NiO). Kornwachstum und Segregationseffekte beeinflussen den Teilchentransport entlang der Korngrenzen. Neben den Korngrenzen werden auch Versetzungen, Poren und Risse als rasche Diffusionswege gegenüber dem Gitter diskutiert. Eine Änderung der Versetzungskonzentration, der Poren- oder Rißverteilung bewirken in diesem Fall ebenfalls eine Abweichung vom parabolischen Zeitgesetz. Das Konzept der sogenannten Kurzschlußdiffusionswege ("short circuit diffusion path concept") wurde besonders von Smeltzer und Mitarbeitern entwickelt /119 - 121/. Eine Zusammenfassung experimenteller Ergebnisse geben /122, 123/.

Ausgehend vom parabolischen Zundergesetz in der Form

$$dx/dt = \Omega D_{eff} \Delta c/x \qquad (62)$$

mit Ω Äquivalentvolumen

Δc Konzentrationsgradient in der Schicht und

D_{eff} effektiver Diffusionskoeffizient und

$$D_{eff} = D_L(1 - f) + D_B f \tag{63}$$

mit D_L Gitterdiffusionskoeffizient

D_B Korngrenzendiffusionskoeffizient

f Anteilfaktor, $0 \leq f \leq 1$

ergibt sich in Abhängigkeit vom Anteilfaktor f ein Schichtwachstum durch einen Anteil an Gitterdiffusion und Korngrenzendiffusion oder allgemeiner Kurzschlußdiffusion. Die verschiedenen Modellansätze unterscheiden sich durch den Ansatz der Zeitabhängigkeit von f. So läßt sich die Zeitabhängigkeit der Diffusion entlang von Kurzschlußkanälen durch eine Abnahme von f nach einem Zeitgesetz erster Ordnung behandeln. Der Ansatz beschreibt zum Beispiel das Zuwachsen von Poren, den Abbau von Versetzungen und Rissen und einzelne Modelle von Kornwachstumsprozessen /124 - 126/. f ist damit gegeben zu

$$f(t) = f^0 \exp(-at) \tag{64}$$

mit f^0 Anfangsanteil an Kurzschlußwegen.

Unter der Annahme, daß $D_B >> D_L$ ergibt sich durch Kombination der Gleichungen (62) - (64) und Integration:

$$x^2 = k_r\, t + f^0\, D_B\, k_r\, (D_L\, a)^{-1}\, (1 - \exp(-at)) \tag{65}$$

Bei sehr dünnen Schichten ($t \cdot 0$) ergibt sich das bekannte parabolische Zundergesetz:

$$x^2 = (1 + f^0 D_B/D_L)\ k_r\ t \qquad (66)$$

und nach langen Zeiten:

$$x^2 - x_0 = k_r\ t \qquad (67)$$

mit $x_0 = k_r\ f^0\ D_B\ (D_L\ a)^{-1}$

Andere Ansätze beinhalten das Kornwachstum, und die Verminderung der Anzahl an Korngrenzen für die Kurzschlußdiffusion durch das Kornwachstum. Hier wird f nach

$$f = 2d/E_t \qquad (68)$$

mit d mittlere Korngrenzenbreite

E_t mittlerer Korndurchmesser zur Zeit t

unter der Annahme eines quadratischen Korns angesetzt.
Für das Kornwachstum kann eine Beziehung nach

$$E_t^n - E_0^n = G\ t \qquad (69)$$

mit E_0 Korndurchmesser zur Zeit 0

G Wachstumskonstante

$n \geq 2$ zugrunde gelegt werden.

Der Exponent n hat normalerweise den Wert 2 oder 3. Ein allgemeinerer Ansatz wurde von Matsunaga und Homma entwickelt /127/. Die Autoren diskutieren dabei den Einfluß von Rekristallisations-

phänomenen und empirischen Kornwachstumsgesetzen. Die Ableitungen führen zu komplizierten kinetischen Gleichungen, die in der Näherung dem allgemeinen empirischen kinetischen Ansatz

$$x^n = k\ t \qquad (70)$$

entsprechen, wie er beispielsweise von Delaunay bei der Oxidation von Fe-Ni-Cr-Al Legierungen /128/ und Williams et al. /19/ bei der Oxidation von Incoloy 800 verwendet wurde.

2.4.7. Wachstum von "Oxidknoten" auf Fe-Al-Legierungen

Bei der Untersuchung der Oxidation verschiedener binärer Fe-Al-Legierungen in sauerstoffreichen Atmosphären beobachtet man bei einem Aluminiumgehalt der Legierung zwischen 2 und 7 % und einer Oxidationstemperatur um 1100 K die Bildung von Fe_2O_3 in einer charakteristischen Form, die einer Anhäufung kleiner Knoten oder einer Rosette ähnelt. Das Eisenoxid wächst dabei unter- und oberhalb der äußeren Aluminiumoxidschicht, es tritt jedoch erst nach einer gewissen Inkubationszeit auf.

Die Bildungsbedingungen der Knötchen (englisch: "nodules") wurden von Boggs /102, 129/ und Tomaszewicz und Wallwork /130 - 132/ bei der Sauerstoffoxidation von Fe-Al-Legierungen untersucht und ein Modell entwickelt. Bei den Experimenten machten die Autoren folgende Beobachtungen:

Das Wachstum von Eisenoxidknoten trat bei 1073 K in einem Aluminiumkonzentrationsbereich der Legierung von ca 2 bis 7 % auf.

Diese Untersuchungen wurden bei einen Sauerstoffdruck von 0,26 bar durchgeführt. Unterhalb von 2 % bestand die äußere Oxidschicht nach Oxidation aus Fe_2O_3 und Al_2O_3-Partikeln im Metall. Oberhalb von 7 % Al im Stahl trat kein Knötchenwachstum mehr auf, die Schicht bestand aus Aluminiumoxid.

Die Verteilung der Knoten war statistisch, Häufungen traten jedoch an Positionen mit erhöhter Energie wie Ecken und Kanten auf. Das Wachstum der Knötchen hing von der Oberflächenvorbehandlung und der Oxidationstemperatur ab. Die Anwesenheit von Wasser erhöhte das Wachstum und die Häufigkeit der Eisenoxide. Die Anwesenheit eines sekundären Getters, das heißt eines Metalls mit einem Oxidationspotential zwischen dem von Aluminium und Eisen verringerte die Knotenbildung (z.B. der Zusatz von Si).

Die Knötchen traten nach einer nicht reproduzierbaren Inkubationszeit auf. Das Wachstum erfolgte nach innen und außen. Der Sauerstoffgehalt der Oxide nahm von außen nach innen ab. Die Knoten enthielten Spinellausscheidungen an der Phasengrenze Metall-Knoten. Das Zusammenwachsen der Spinelle behinderte das weitere Knotenwachstum. Die Knoten wurden in der Schlußphase von Al_2O_3 unterwachsen.

Die Ursache der Knötchenbildung wird auf die Anfangsphase der Oxidation und auf Defektbildung in der Oxidschicht aufgrund lateralen Wachstums zurückgeführt. Bei der Keimbildung in den Frühstadien der Oxidation wird neben Aluminiumoxid auch Eisenoxid gebildet. Wegen des schnelleren Wachstums von Eisenoxiden kommt es zur Knotenbildung, da die Aluminiumkonzentration zur Deckschichtbildung nicht ausreicht. Das Wachstum nach diesem Mechanismus bewirkt eine große Zahl an Knoten einheitlicher Größe. Erfolgt die Bildung an Defekten in der Oxidschicht, so entstehen

weniger Knoten. Die Defektbildung kann bei vorrangigem Kationentransport durch das Oxid auf Leerstellenkondensation an der Phasengrenze Oxid-Metall zurückgeführt werden. Die Bildung von Hohlräumen unter der Oxidschicht bewirkt ein Aufbrechen der Oxidschicht und einem raschen Gasangriff auf der blanken Metalloberfläche. Die Zahl der Hohlräume überwiegt dabei die Zahl der Knoten.

2.4.8. Klärung des Wachstumsmechanismus von Al_2O_3-Schichten durch Markerexperimente

Zur Klärung der Wachstumsmechanismen von Aluminiumoxidschichten auf Stählen, ob die Schichten durch Kationentransport nach außen an der Phasengrenze Oxid-Gas oder durch Anionendiffusion durch das Oxid an der Phasengrenze Metall-Oxid wachsen, werden oftmals sogenannte Marker benutzt. Die Marker bestehen meist aus einem Edelmetall wie Pt, Pd oder Ag und werden in verschiedenen Weisen, wie durch Aufdampfen, Ionenimplantation oder Abscheidung aus einer Lösung, vor dem Oxidationsversuch auf die Oberfläche des zu untersuchenden Metalls aufgebracht.

Markerexperimente sind jedoch problematisch, da die Marker immobil sein müssen, d. h. sie dürfen durch oder während der Reaktion keinen Ortswechsel machen. Weiterhin können sie den Wachstumsmechanismus beeinflußen. So ist der Einfluß von Pt- und Rh-Zusätzen auf das Wachstum von Aluminiumoxidschichten in einer Reihe von Arbeiten untersucht worden /133 - 137/. Platin scheint danach die Aluminiumdiffusion nach außen aus der Legierung zu beschleunigen und die Haftung von Aluminiumoxidschichten zu ver-

bessern. Die Ortsfestigkeit des Markers kann durch Aufbringen mittels Ionenimplantation verbessert werden. Am günstigsten erwiesen sich jedoch Tracerversuche, zum Beispiel mit ^{18}O, zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus. Da dieses Sauerstoffisotop nicht radioaktiv ist, erfolgt die Bestimmung entweder durch Aktivierungsanalyse oder massenspektroskopisch /11, 138/. Die Ergebnisse zeigten, daß der dominierende Transportmechanismus von der Aluminiumoxidmodifikation, der Temperatur und von der Dotierung abhängt. So wurde im System NiCrAl mit Dotierung von Zr bei 1373 K in Sauerstoff vorrangig Wachstum an der Phasengrenze Metall-Oxid beobachtet, wobei der dominierende Transportmechanismus die Sauerstoffdiffusion entlang von Kurzschlußdiffusionswegen wie Korngrenzen erfolgt /138/. Andere Autoren kamen zu ähnlichen Ergebnissen /130, 139 - 142/. Oberhalb von 1473 K wird ein Transport von Aluminium- und Sauerstoffionen entlang der Kurzschlußwege diskutiert /143 - 146/. Die Beobachtungen decken sich gut mit den Ergebnissen aus Kriechversuchen mit Aluminiumoxid (Kap. 2.3.). Bei der Diskussion des Wachstumsmechanismus von Al_2O_3-Schichten im Temperaturbereich um 1000 bis 1300 K müssen die verschiedenen möglichen Modifikationen des Aluminiumoxides berücksichtigt werden. So entsteht nach Boggs /102/ bei der Oxidation von Fe-Al-Legierungen in sauerstoffreichen Atmosphären oberhalb 843 K γ-Al_2O_3, das sowohl eine Kationen- als auch Anionenfehlordnung besitzt. Die Oxidphase tritt in großen epitaktisch orientierten Kristallen auf, während α-Al_2O_3 mit willkürlicher Orientierung und feinkristallin vorliegt. Die γ-Modifikation wächst bei den niedrigen Oxidationstemperaturen vorrangig durch Sauerstoffdiffusion. Mit ansteigender Temperatur wächst jedoch die Kationenmobilität, die Transformation zu θ-Al_2O_3 findet

statt, und das Wachstum erfolgt vorwiegend durch Kationendiffusion.

Die zum Teil widersprüchlichen Ergebnisse in der Literatur bei der Oxidation lassen sich daher durch das Vorliegen verschiedener Modifikationen des Oxides erklären, sofern von Dotierungseffekten abgesehen werden kann /11, 130, 136/. Die Ergebnisse von Young /11/ zeigen, daß bei Temperaturen oberhalb etwa 1300 K das Wachstum von Aluminiumoxidschichten sowohl durch den Transport von Aluminiumionen an der Phasengrenze Gas-Oxid als auch von Sauerstoffionen an der Phasengrenze Oxid-Metall erfolgt.

3. Experimenteller Teil

3.1. Legierungsherstellung

Es wurden die Legierungen der Tabelle 1 untersucht. Es handelte sich um Legierungen auf der Basis Fe-Al und Fe-Ni-Al. Die Materialien wurden im Hochvakuuminduktionsofen aus den Ausgangsmetallen erschmolzen und im Gußzustand verwendet. Abweichungen von der genannten Herstellungsweise werden bei den einzelnen Versuchsbeschreibungen geschildert.
Die ferritischen Legierungen besaßen ein grobkörniges, einphasiges Gefüge, die austenitischen Materialien erstarrten dendritisch mit Ausscheidungen von Ni_3Al.

Tabelle 1: Liste der in der Arbeit untersuchten Legierungen

ferritische Legierungen	austenitische Legierungen
Fe-6Al-0,05Zr	Fe-27Ni-4Al-0,01C
Fe-6Al-0,5Ti-0,1C	Fe-27Ni-4Al-0,5Ti-0,04C
Fe-6Al-0,4Ti-0,1V-0,01C	Fe-27Ni-4Al-0,5Ti-0,2C
Fe-6Al-0,4Ti-0,1Nb-0,01C	Fe-27Ni-4Al-0,5V-0,4C
Fe-6Al-0,4Ti-0,05V-0,05Nb-0,01C	Fe-32Ni-6Al-0,5Ti
	Fe-32Ni-6Al-0,5Ti-0,03Y
Fe-6Al	
Fe-6Al-0,1Ti	
Fe-6Al-0,2Ti	
Fe-6Al-0,5Ti	
Fe-6Al-1Ti	
Fe-6Al-1,5Ti	
Fe-6Al-2Ti	
Fe-6Al-0,5Ti-0,05Ce	
Fe-6Al-0,5Ti-0,02C	
Fe-6Al-0,5Ti-0,05C	
Fe-6Al-0,5Ti-0,1C	
Fe-6Al-0,5Ti-0,2C	

3.2. Augeruntersuchungen

Für Augeruntersuchungen des Oxidschichtaufbaues wurden Proben von Fe-6Al-0,1Ti, Fe-6Al-0,5Ti und Fe-6Al-2Ti je 5 min bei 1273 K und einem Sauerstoffpartialdruck von $10^{-19,1}$ bar oxidiert, indem der heiße Ofen über die Proben im Reaktionsgasgemisch gefahren wurde. Die Proben wurden anschließend durch Verschieben des Ofens abgeschreckt und in die Augerapparatur eingebaut. Die Oxidschicht wurde bei einem Argonionenstrom von ca $4 \cdot 10^{-8}$ A abgetragen und die frisch freigelegte Oberfläche jeweils analysiert. Die Anfangszustände der Oxidation wurden am Beispiel des Materials Fe-6Al-0,5Ti-0,05C untersucht. Dazu wurde eine Probe für 20 s unter den Bedingungen der Kurzzeitoxidationen erhitzt und im Augergerät ein Sputterprofil aufgenommen. Zur Untersuchung von Segregationseffekten im Metall und an den Oxidkorngrenzen wurden Bruchproben in der Form von Metallzylindern von 20 mm Länge und 4 mm Durchmesser hergestellt, die eine Kerbe an einer Seite aufwiesen. Die Proben wurden 285 h unter den gleichen Bedingungen wie oben oxidiert, im Augergerät gebrochen und analysiert.

3.3. Markerexperimente

Zur Klärung des Wachstumsmechanismus der Oxidschichten wurden Markerexperimente durchgeführt. Dazu wurde auf eine Probe von Fe-6Al-0,5Ti ein Streifen Platin von etwa 100 nm Dicke aufgedampft und die Probe für 150 h bei 1273 K und einem Sauerstoffpartialdruck von $10^{-19,1}$ bar ausgelagert. In einer Versuchsreihe mit den Legierungen Fe-6Al-0,2Ti bis Fe-6Al-2Ti wurde Pd als Marker

benutzt. Die Aufbringung erfolgte durch Suspension von $PdCl_2$ in Aceton, Einbringen der Proben und Behandlung im Ultraschallbad über 3 min. Darauf wurden die Proben herausgenommen, an der Luft getrocknet und in die Apparatur gesetzt. Während des Aufheizens in Wasserstoff wurden die Chloride bei etwa 500 K zu Pd-Kugeln von 500 nm Durchmesser reduziert.

3.4. Kurzzeitoxidationsversuche

Zur Untersuchung der Keimbildung von Al_2O_3 auf den Stählen der Tabelle 2 in Abhängigkeit vom Ti- und C-Gehalt der Legierung wurden Kurzzeitoxidationen in feuchtem und trockenem Wasserstoff durchgeführt. Die verwendete Apparatur ist in der Abbildung 9 schematisch dargestellt. In eine Aluminiumkammer, die mit Gas spülbar war, wurde eine "Keramiktulpe" mit einem Außendurchmesser von 10 mm als Halter für einen Kanthalheizdraht eingesetzt, der in engen Windungen in der Innenbohrung der "Tulpe" untergebracht

Tabelle 2: Analyse der in den Kurzzeitversuchen getesteten Legierungen

Legierung	Al	Ti	C	S	Ce
Fe-6Al	6,3		0,002	0,0014	
Fe-6Al-0,1Ti	6,1	0,11	0,090	0,0025	
Fe-6Al-0,2Ti	5,9	0,22	0,005	0,0007	
Fe-6Al-0,5Ti	6,0	0,52	0,003	0,0005	
Fe-6Al-1Ti	5,9	1,0	0,003	0,0010	
Fe-6Al-1,5Ti	5,9	1,6	0,004	0,0009	
Fe-6Al-2Ti	5,9	2,1	0,004	0,0008	
Fe-6Al-0,5Ti-0,05Ce	5,1	0,50	0,003	0,0011	0,018
Fe-6Al-0,5Ti-0,02C	6,0	0,58	0,016	0,0018	
Fe-6Al-0,5Ti-0,05C	5,9	0,56	0,050	0,0018	
Fe-6Al-0,5Ti-0,1C	5,9	0,56	0,096	0,0018	
Fe-6Al-0,5Ti-0,2C	6,0	0,56	0,18	0,0019	

war. Der Heizdraht wurde über Schraubklemmen an die Stromdurchführung angeschlossen und mit einer Gleichstromquelle für hohe Ströme verbunden. Die Stähle mit den verschiedenen Kohlenstoffgehalten wurden vor der Prüfung in verschiedenen Weisen wärmebehandelt, um den Einfluß der Karbidgrößen und Verteilungen untersuchen zu können. Die Wärmebehandlung geschah in der Weise, daß die Proben in Quarzampullen unter einem Argonpartialdruck von 0,2 bar abgeschmolzen und zunächst bei 1523 K für 5 h geglüht wurden, um ausgeschiedenes Titankarbid in Lösung zu bringen. Ein Teil der Materialien wurde danach in Wasser abgeschreckt, was zu einer feinen TiC-Dispersion führte. Der Rest der Legierungen wurde je 1, 16 und 72 h bei 1073 K ausgelagert und dann ebenfalls in Wasser abgeschreckt. Wärmebehandlungen unterhalb von 1073 K führten zu keinem nennenswerten Kornwachstum von TiC. Oberhalb von 1120 K mußte mit der Auflösung der Karbide gerechnet werden /147 - 149/. Rasterelektronische Untersuchungen von Querschliffen

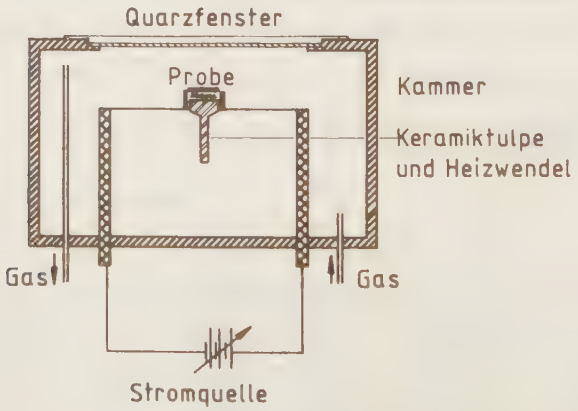


Abb. 9: Versuchsaufbau der Kurzzeitoxidation (schematisch)

der wärmebehandelten Legierungen zeigten nur geringes Wachstum der Karbide. Die Korngrößen lagen bei allen Proben bei einigen 10 nm. Mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt der Proben nahm der Anteil nadeliger, aluminiumreicher Karbide an den Korngrenzen zu. Bei den Proben mit 0,1 und 0,2 % C waren eisenreiche Karbide mit EDX nachweisbar.

Die Proben wurden auf einen Durchmesser von 5 mm und eine Dicke von ca 100 µm geschliffen, einseitig mit 2,5 µm Diamantpaste poliert, in Aceton entfettet und direkt auf die an Luft voroxidierten Heizdrähte gelegt, was einen raschen Wärmeübergang vom Leiter auf die Probe garantierte. Die Anordnung erlaubte ein Aufheizen der Probe auf ca 1270 K in weniger als 6 s, wobei die Temperaturbestimmmung durch die Schmelzpunkte von Silber (1233 K) und Gold (1333 K) erfolgte. Dazu wurde das Schmelzen kleiner Metallstücke auf den Legierungsproben durch ein Quarzfenster in der Probenkammer beobachtet und der Heizstrom entsprechend eingeregelt. Schnelleres Aufheizen war durch direkten Stromdurchgang durch Probenbänder von 100 µm Dicke und 2 mm Breite möglich. Die Bänder wurden aus Metallscheiben durch Schleifen auf die entsprechende Dicke und anschließendem Zerschneiden der entstandenen Folie hergestellt. Die Aufheizdauer betrug in diesen Fällen ca 1 s. Leichte Knickstellen und Unterschiede in der Dicke führten jedoch häufig zum Durchschmelzen der Bänder, so daß die indirekte Aufheizung vorgezogen wurde. Zur Freilegung der Karbide wurden die Oberflächen der kohlenstoffhaltigen Proben vor den Versuchen mit 10% Nital geätzt, was Unterschiede in der Oxidkeimbildung an Karbid und Metall zeigen sollte.

Die Versuchsdauern variierten zwischen 5 und 90 s. Zwischen den Versuchen wurde jeweils drei Stunden mit feuchtem Wasserstoff

gespült. Der Wasserpartialdruck für die Einstellung von Sauerstoffpartialdrücken von $10^{-22,5}$, $10^{-19,1}$ und $10^{-18,6}$ bar bei 1270 K wurde entsprechend eingestellt.

3.5. Gravimetrische Untersuchungen

Gravimetrische Untersuchungen wurden mit den Legierungen der Tabelle 3 durchgeführt. Der Versuchsaufbau ist schematisch in der Abbildung 10 dargestellt. Es wurden Proben in den Abmessungen von 15 x 10 x 2 mm geschnitten, geschliffen und mit 2,5 µ Diamantpaste poliert. Die Proben wurden im Ultraschallbad mit Aceton entfettet und an Quarzfäden an der Waage hängend eingebaut. Die Apparatur wurde über Nacht mit getrocknetem Wasserstoff gespült und darauf aufgeheizt. Nachdem die Solltemperatur erreicht war, wurde der Sauerstoffpartialdruck des Gases durch Zumischen von Wasserdampf mit Hilfe eines Oxalsäure-/Oxalsäuredihydratsättigers eingestellt. Durch die Messung des Taupunktes am Ofenausgang (Taupunktmeßgerät K1806, Fa. MBW) wurde der eingestellte Wasser-

Tabelle 3: Analyse der gravimetrisch getesteten Legierungen

Legierung	Ni	Al	Ti	C	Ce	Y
Fe-6Al		6,3		0,002		
Fe-6Al-0,1Ti		6,1	0,11	0,090		
Fe-6Al-0,2Ti		5,9	0,22	0,005		
Fe-6Al-0,5Ti		6,0	0,52	0,003		
Fe-6Al-1Ti		5,9	1,0	0,003		
Fe-6Al-1,5Ti		5,9	1,6	0,004		
Fe-6Al-2Ti		5,9	2,1	0,004		
Fe-6Al-0,5Ti-0,05Ce		5,1	0,50	0,028	0,018	
Fe-32Ni-6Al-0,5Ti	31,8	6,1	0,50	0,079		
Fe-32Ni-6Al-0,5Ti-0,03Y	31,6	6,0	0,50	0,085		0,025

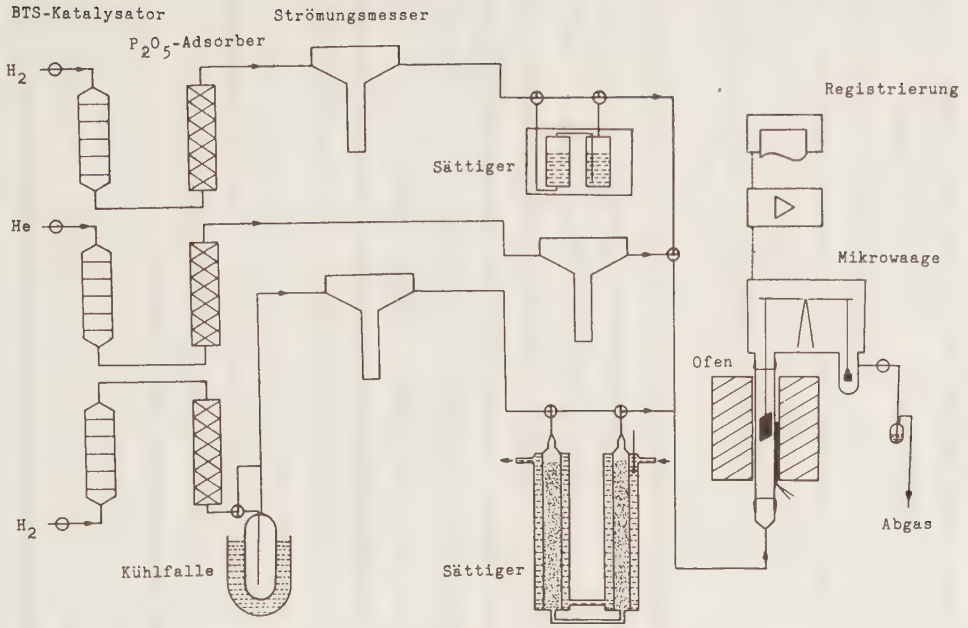


Abb. 10: Schematischer Versuchsaufbau der gravimetrischen Messungen

partialdruck überprüft. Die Abweichungen des eingestellten Druckes waren so klein, daß sich eine Genauigkeit des eingestellten Sauerstoffpartialdruckes über den Versuchszeitraum von 0,1 Dekaden ergab. Die Massenzunahmen wurden mit einer Mikrowaage (Sartorius 4102, Empfindlichkeit 1 µg) gemessen, auf einem Schreiber registriert und auf die geometrische Probenoberfläche bezogen. Es wurden Messungen für verschiedene Legierungszusammensetzungen, der Temperaturen und der Sauerstoffpartialdrücke über eine Dauer von jeweils 143 h durchgeführt, soweit nicht anders angegeben.

Die Gasvolumenströme durch die Apparatur betrugen in allen Versuchen ca 1 ml/s. Eine Erniedrigung des Volumenstromes auf etwa 0,2 ml/s oder eine Erhöhung auf 4 ml/s zeigten keinen Einfluß auf die Schichtwachstumskinetik. Die Wachstumskinetik kann demnach nicht von den Transportvorgängen in der Gasphase abhängen, da der Massenantransport an eine längs angeströmte Platte proportional zur Wurzel aus der Strömungsgeschwindigkeit ist.

Die Reproduzierbarkeiten der gravimetrischen Messungen wurden durch Wiederholungsmessungen bestimmt, und die Massenzunahmen der Proben nach den Versuchen mit den Wägeergebnissen der Proben an einer Analysenwaage vor und nach dem Experiment verglichen. Die Übereinstimmungen waren in den Fällen, in denen kein Abplatzen der Oxidschichten erfolgte, gut.

3.5.1. Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung

Alle Proben wurden bei 1273 K und einem Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} von $10^{-19,1}$ bar oxidiert.

3.5.2. Abhängigkeit von der Oxidationstemperatur

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Oxidationskinetik wurden gravimetrische Versuche bei $10^{-18,7}$ bar bei Temperaturen von 1223, 1273, 1298 und 1323 K mit der Legierung Fe-6Al-1,5Ti durchgeführt.

3.5.3. Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck

Die Abhängigkeit der Oxidationskinetik vom Sauerstoffpartialdruck wurde bei 1273 K für die Legierungen Fe-6Al, Fe-6Al-0,2Ti, Fe-6Al-0,5Ti und Fe-6Al-1,5Ti untersucht. Der Bereich sehr niedriger Sauerstoffpartialdrücke ($10^{-23,5}$ - 10^{-20} bar) wurde durch das Mischen eines feuchten Wasserstoffstromes und eines getrockneten Wasserstoffstrom eingestellt. Der Bereich höherer Sauerstoffpartialdrücke (10^{-18} - $10^{-16,5}$ bar) konnte durch das Mischen eines feuchten He-Stromes mit Wasserstoff realisiert werden.

3.5.4 Abhängigkeit von den Aufheizbedingungen

Der Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit auf die Oxidbildung wurde in feuchtem und in getrocknetem Wasserstoff für die Legierung Fe-6Al-0,5Ti-0,05Ce in dem Zeitintervall 1 bis 5 h untersucht. Für die Versuche wurde ein Temperaturregler so umgebaut, daß eine externe Sollwertvorgabe durch ein mikroprozessorgesteuertes Programmiergerät möglich war. Nach der Eichung der Anordnung wurde der Ofen in den Versuchen mit einem linearen Temperaturprogramm

angefahren. Nach dem Erreichen von 1273 K wurde die Temperatur konstant gehalten. Während des Aufheizens und der isothermen Periode wurden die Massenänderungen der Probe gravimetrisch bestimmt.

3.6. Abhängigkeit von der Oxidationsdauer

Die Versuche wurden mit den Legierungen aus Tab. 3 bei 1273 K und einem Sauerstoffpartialdruck von $10^{-19,1}$ bar durchgeführt. Die Vorbehandlung der Proben erfolgte wie bei den gravimetrischen Experimenten. Die Apparatur wurde über Nacht mit getrocknetem Wasserstoff gespült und darauf der Ofen aufgeheizt. Nach dem Erreichen der Versuchstemperatur wurde der für die Einstellung des Sauerstoffdruckes nötige Anteil an H_2O über einen Oxalsäure-/Oxalsäuredihydratsättiger zugemischt. Die Proben wurden mit einer Kurbel vom kalten oberen Teil des Reaktionsrohres in die temperaturkonstante, heiße Zone des Vertikalofens abgesenkt. Die Oxidationszeiten betrugen 5 min, 5, 6, 15, 25 und 150 h.

3.7. Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Zur Klärung des Aufbaus der Oxidschichten wurden Proben der Legierung Fe-6Al-0,5Ti mit unterschiedlicher Vorbehandlung für die Untersuchung im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) hergestellt. Es wurden mechanisch und chemisch polierte Proben jeweils 3 und 5 min. bei 1273 K und einem Sauerstoffdruck von $10^{-19,1}$ bar oxidiert. Die Oxidoberflächen wurden mit Kohlenstoff

bedampft und mit "Epochegelb" geschützt. Das Metall wurde von der Rückseite her mit einer Lösung aus zehn Teilen H_2O_2 und einem Teil HF aufgelöst. Das Oxid blieb auf der Lackschicht zurück. Nach dem Entfernen des Lackes in Aceton wurden die Oxidhäutchen mehrfach gewaschen und ins Mikroskop gebracht. Die Aufnahmen wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 120 kV durchgeführt.

3.8. Nachuntersuchungen

Die in den gravimetrischen und Auslagerungsexperimenten oxidierten Stähle wurden mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskopes (REM) und energiedisperser Röntgenanalyse (EDX) untersucht. Dabei wurde die Morphologie der entstandenen Oxidphasen betrachtet und eine qualitative Analyse durchgeführt. Danach wurden metallographische Querschliffe von den Proben angefertigt, indem die Oxidschichten auf dem Metall zunächst zur besseren Leitfähigkeit mit Kupfer bedampft und danach elektrolytisch vernickelt wurden, um die Oxidschicht zu stabilisieren. Die Proben wurden in Kunststoff eingebettet, geschliffen, mit Kohlenstoff bedampft und ebenfalls im REM untersucht. Mit ausgewählten oxidierten Materialien wurden außerdem Auger- und Röntgenanalysen durchgeführt.

3.9. Radiotracerversuche

3.9.1. Isotherme Versuchsführung

Versuche zur Permeation von Kohlenstoff durch die Oxidschichten mit ^{14}C als Tracerelement wurden mit den Legierungen Fe-6Al-0,2Ti, Fe-6Al-0,5Ti, Fe-6Al-1Ti und Fe-6Al-2Ti durchgeführt. Die Analysen sind in Tabelle 4 angegeben. Eine schematische Darstellung der Versuchsapparatur zeigt die Abbildung 11 /6/. Zylindrische Proben von 6 mm Höhe und 10 mm Durchmesser wurden im Ultraschallbad mit Aceton entfettet und in einem Quarzschiffchen in die Apparatur eingesetzt. Das Gasgemisch in dem Kreislauf der Apparatur wurde mit einem Ventilator ständig umgewälzt. Nachdem die Anlage über Nacht mit H_2 gespült worden war, wurden die

Tabelle 4: Analyse der in den Radiotracerversuchen getesteten Legierungen

Legierung	Al	Ti	C
Fe-6Al-0,2Ti	5,9	0,22	0,005
Fe-6Al-0,5Ti	6,0	0,52	0,003
Fe-6Al-1Ti	5,9	1,0	0,003
Fe-6Al-2Ti	5,9	2,1	0,004

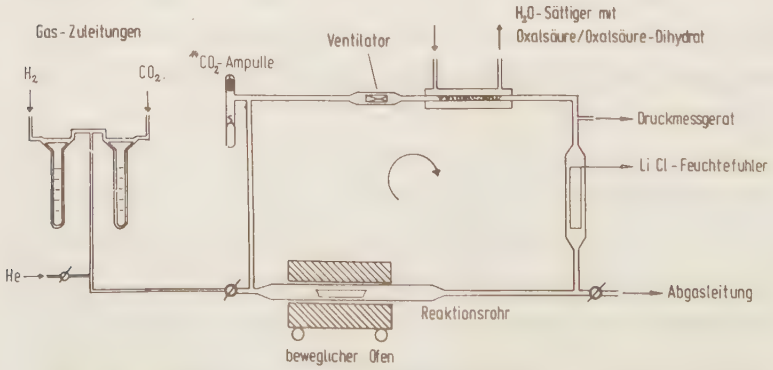


Abb. 11: Schematischer Versuchsaufbau der Radiotracer- und Temperaturwechselexperimente

Proben über 168 h in einem H_2-H_2O-Gemisch bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-19} bar voroxidiert. Der Wasserpartialdruck der Gasatmosphäre wurde mit einem Oxalsäure/Oxalsäuredihydratsättiger eingestellt und mit einem LiCl-Taupunktmeßgerät kontrolliert. Darauf wurden CO_2 und $^{14}CO_2$ (spez. Aktivität 59 mCi/mmol, Gesamtaktivität 1 mCi, Hersteller Amersham/Buchler) hinzugefügt und die Proben für 981,5 h ausgelagert. Durch die Gleichgewichtseinstellung zwischen den Gasen bildeten sich auch CO und ^{14}CO und es stellte sich eine Kohlenstoffaktivität von 0,2 bei einer Versuchstemperatur von 1173 K ein. Nach dieser Zeit wurde die Apparatur mit He gespült und abgekühlt. Zur Entfernung des Radiotracers aus der Gasphase wurde das Gas über I_2O_5 und Kieselgel (Schütze Reagenz) unter Oxidation von CO zu CO_2 geleitet und das CO_2 mit Barytwasser als $BaCO_3$ ausgefällt. Die Proben wurden abwechselnd geläppt und ihre Höhe mit einem Dickenmeßgerät (Fa. Dr. Heidenreich, MT 10, Meßgenauigkeit 1 µm) bestimmt, sowie ihre Oberflächenaktivität an Radiokohlenstoff mit einem Methandurchflußzähler gemessen.

3.9.2. Temperaturwechselversuche

Um die Stabilität und Haftung der Oxidschichten auf den Legierungen zu testen, wurden Temperaturwechselversuche mit den Legierungen der Tabelle 5 durchgeführt. Abweichend von der Versuchsführung unter 3.9.1. betrug die Dauer der Voroxidation 150 h. Während eines Versuches wurden 29 Zyklen mit jeweils 5 h bei 1173 K und 1 h bei Raumtemperatur durchlaufen, indem der Ofen

durch eine Zeitschaltuhr gesteuert abwechselnd über die Proben und beiseite gefahren wurde.

Tabelle 5: Analyse der Legierungen für die Temperaturwechselversuche

Legierung	Ni	Al	Ti	V	Nb	Zr	C
Fe-6Al-0,05Zr		6,9				0,78	0,0019
Fe-6Al-0,5Ti-0,1C		6,0	0,50				0,10
Fe-6Al-0,4Ti-0,1V-0,01C		6,0	0,42	0,11			0,011
Fe-6Al-0,4Ti-0,1Nb-0,01C		5,9	0,43		0,13		0,011
Fe-6Al-0,4Ti-0,05V-0,05Nb-0,01C		6,1	0,44	0,054	0,08		0,012
Fe-27Ni-4Al-0,5Ti-0,2C	27,2	3,6	0,53				0,21
Fe-27Ni-4Al-0,5Ti-0,05C	27,0	4,3	0,50				0,054
Fe-27Ni-4Al-0,5V-0,4C	27,2	3,8		0,48			0,40

3.10. Zeitstandversuche

Zeitstandversuche wurden mit den Legierungen der Tabelle 6 durchgeführt. Die verwendete Zeitstandapparatur ist in Abbildung 12 schematisch dargestellt. Mit Ausnahme der Legierung Fe-32Ni-6Al-0,5Ti-0,03Y wurden alle Materialien geschmiedet. Die Legierung Fe-27Ni-4Al-0,5Ti-0,04C wurde 4 h und die Legierung Fe-32Ni-6Al-0,5Ti 10 h bei 1473 K lösungsgeglüht und an der Luft abgekühlt. Aus den Stählen wurden Zeitstandproben angefertigt. Die

Tabelle 6: Analyse der austenitischen Legierungen für die Zeitstandversuche

Legierung	Ni	Al	Ti	C	Y
Fe-27Ni-4Al-0,01C	26,1	3,9		0,0049	
Fe-27Ni-4Al-0,5Ti-0,04C	27,0	4,0	0,51	0,039	
Fe-32Ni-6Al-0,5Ti	31,8	6,1	0,50	0,079	
Fe-32Ni-6Al-0,5Ti-0,03Y	31,6	6,0	0,50	0,085	0,025

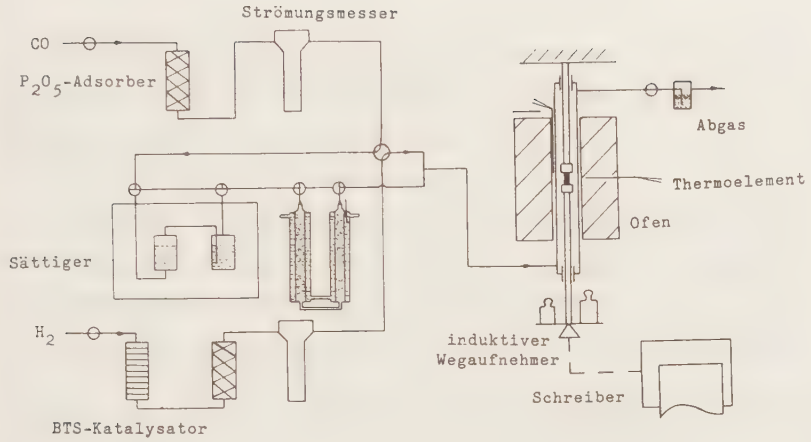


Abb. 12: Schematischer Versuchsaufbau der Zeitstandexperimente

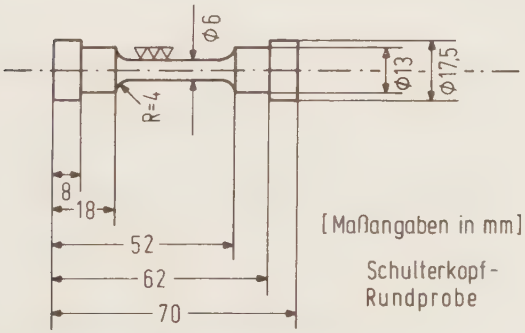


Abb. 13: Schulterkopfrundprobe zur Verwendung in Zeitstandversuchen

Probenform ist in Abbildung 13 skizziert. Die Proben wurden mit Aceton entfettet und in die Apparatur eingebaut. Das System wurde über Nacht mit Wasserstoff, der zuvor über einen BTS-Katalysator zur Entfernung von Sauerstoff geleitet und über Phosphorpentoxid getrocknet wurde, gespült und anschließend auf 1273 K aufgeheizt. Nach dem Erreichen der Solltemperatur wurden CO und H_2O zugemischt und die Proben belastet. Nach der Gleichgewichtseinstellung betrug der Sauerstoffpartialdruck 10^{-19} bar und die Kohlenstoffaktivität 0,5. Die Dehnungen der Proben wurden mit einem induktiven Wegaufnehmer gemessen und registriert. Nach den Versuchen wurden die Proben metallografisch untersucht und die Kohlenstoffaufnahmen chemisch ermittelt.

4. Versuchsergebnisse und Diskussion

4.1. Augeruntersuchungen

Das Anfangsstadium der Oxidation von Fe-Al-Ti-Legierungen wurde von Viefhaus et al. /12 - 14/ mit oberflächenanalytischen Methoden (AES, LEED) untersucht. Dazu wurden einkristalline Proben von Fe-6Al-0,5Ti-0,01C hergestellt und in den Orientierungen (100) und (110) geschnitten. Bei dem Erhitzen einer frisch gesputterten Oberfläche wurde die Segregation von Schwefel, Aluminium, Titan und Kohlenstoff beobachtet. Nach wiederholtem Erhitzen und Sputtern der Oberfläche erfolgte keine Schwefelsegregation mehr. Nach einigen Stunden im UHV segregierten bei 1043 K Ti und C bis zu einer Schichtdicke von ca. 2 Monolagen unter einer Schicht von Aluminium. Nach kürzeren Heizzeiten wird keine Monoschichtbedeckung mit TiC erreicht. Möglicherweise bilden sich bei hohen Temperaturen Inseln von segregiertem TiC an der Probenoberfläche als Folge der Auflösung von Titankarbiden, die bei niedriger Temperatur in Oberflächennähe ausgeschieden waren. TiC und das bei Sauerstoffzutritt entstehende Ti(C,O) wachsen epitaktisch auf der ferritischen Unterlage auf, während das segregierte Aluminium zunächst unoxidiert bleibt. Es wurden folgende Epitaxiebeziehungen nachgewiesen:

$$(100)_{Fe} \;//\; (100)_{Ti(C,O)}, \qquad [100]_{Fe} \;//\; [110]_{Ti(C,O)}$$

$$(111)_{Ti(C,O)} \;//\; (001)_{Al_2O_3}, \qquad [110]_{Ti(C,O)} \;//\; [110]_{Al_2O_3}$$

Die Oxikarbidschicht bildet die Unterlage für eine epitaktische Keimbildung von monoklinem θ-Al_2O_3. Das Wachstum wurde bei 1023 K und einem Sauerstoffpartialdruck von $5 \cdot 10^{-11}$ bar untersucht. Dabei bildet sich zunächst Schicht für Schicht das Titanoxikarbid, wobei die Bildungsgeschwindigkeit durch die Segregation von Ti und C kontrolliert ist. Unter diesen Bedingungen wachsen mehr als zwei Oxikarbidlagen auf der Metalloberfläche auf. Wie Röntgenbeugungsexperimente zeigten, nimmt die Gitterkonstante für Ti(C,O) mit der Schichtdicke von 0,4303 auf 0,4315 nm zu. Aus diesen Werten leitet sich die mittlere Zusammensetzung $Ti(C_{0,8}O_{0,2})$ ab.
Auf den Proben mit (110)-Orientierung wurden folgende Epitaxiebeziehungen gefunden:

$$(100)_{Fe} \;//\; (110)_{TiC}$$

$$[110]_{Fe} \;//\; [110]_{TiC}$$

Auf der (110)-orientierten Oberfläche wuchs auf der Oxikarbidschicht α-Al_2O_3 auf.
Neben dem epitaktischen Wachstum von Aluminiumoxid auf Titanoxikarbid ist auch ein orientiertes Wachstum von Rutil und Titanmonoxid auf Titankarbid möglich. So wurden folgende Orientierungsbeziehungen gefunden /150/:

$$(002)_{TiC} \;//\; (002)_{TiO}$$

$$[002]_{TiC} \;//\; [002]_{TiO}$$

$(200)_{TiC}$ // $(002)_{TiO}$

$[002]_{TiC}$ // $[200]_{TiO}$

Eigene Messungen in einem Scanning Auger System zeigten, daß nach dem Erhitzen auf 1073 K keine signifikanten Unterschiede in der Zusammensetzung der Oberflächenschicht vorhanden waren. Dies unterstützt die Annahme von Viefhaus, daß nach längerer Segregationszeit eine durchgehende Schicht von Oxikarbid gebildet wird. Bei einer Temperatur von 770 K erfolgte Segregation von Titan und Kohlenstoff. Nach 10 h war noch kein Sättigungswert erreicht. Die Segregation von Schwefel wurde über 1h bei 1070 K verfolgt. Neben Schwefel war auch die Anreicherung von Titan an der Oberfläche zu beobachten. Die Abbildung 14 zeigt die Schwefelanreicherung nach 14 h bei 1070 K.

Die Abhängigkeit der Bildung der Oxikarbidschicht vom Titangehalt der Legierung wurde mit den Stählen Fe-6Al-0,1Ti, Fe-6Al-0,5Ti und Fe-6Al-2Ti untersucht. Dazu wurden die Proben 5 min bei 1273 K und einem Sauerstoffpartialdruck von $10^{-19,1}$ bar oxidiert, und die Sputterprofile der oxidierten Proben bei einer Sputterrate von ca. 2 nm/min aufgenommen. Alle Proben zeigten eine Kohlenstoffanreicherung auf der Oxidoberfläche durch Kontamination. Das Sputterprofil einer Probe von Fe-6Al-2Ti wird in Abbildung 15 gezeigt. An der Oxidoberfläche sind Oxide des Titans und Eisens angereichert. Darunter befindet sich eine aluminiumoxidreiche Schicht, der Eisen und Titangehalt nimmt zum Schichtinneren hin ab. Zwischen dem Aluminiumoxid und der Legierungsoberfläche ist eine Anreicherung von Ti und C in Form einer Titanoxikarbidschicht zu erkennen. Die Schicht wird äußerst langsam ge-

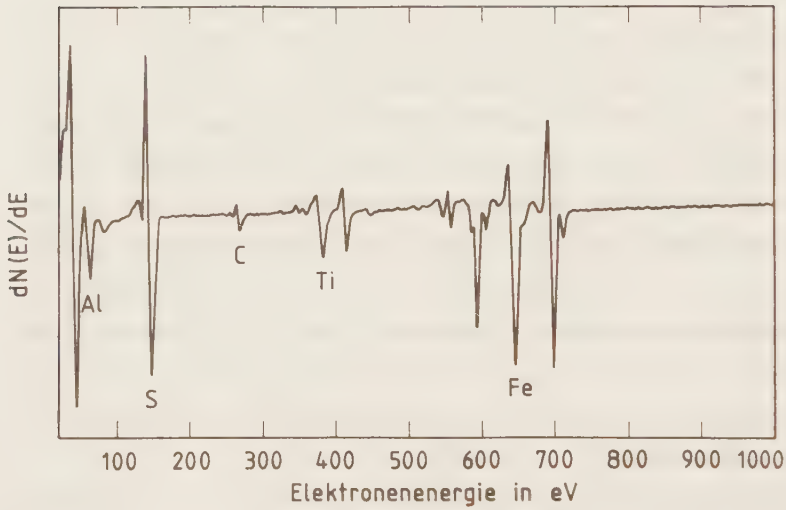


Abb. 14: Augerspektrum der Legierungoberfläche von Fe-6Al-0,5Ti-0,01C nach 14 h Auslagerung bei 1070 K im UHV. Der starke Schwefelpeak weist auf Segregation des Schwefels auf die Probenoberfläche hin.

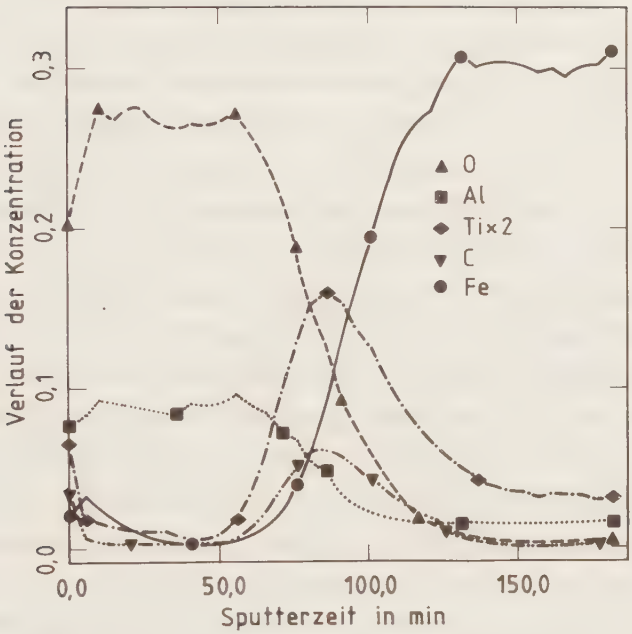


Abb. 15: Sputterprofil durch die Oxidschicht des Materials Fe-6Al-2Ti nach 5 min Oxidation bei 1273 K und einem Sauerstoffdruck von $10^{-19,1}$ bar, Sputtergeschwindigkeit ca 2nm/min

sputtert, was einen Hinweis auf die Stabilität des Oxikarbides gibt. Die niedrige Sputterrate bewirkt eine Verbreiterung des Profiles, die tatsächliche Schichtdicke ist geringer. Der Anteil der Oxikarbidschicht ist bei dem Material Fe-6Al-0,5Ti um etwa einen Faktor zwei und bei Fe-6Al-0,1Ti um einen Faktor 10 - 20 kleiner als bei der Legierung mit 2 %Ti. Die größte Schichtdicke des Al_2O_3 war auf Fe-6Al-0,5Ti zu beobachten, die Schichtdicke auf den anderen beiden Stählen war vergleichbar.

Ein Sputterprofil einer für 10 s oxidierten Legierung (Fe-6Al-0,5Ti-0,02C) zeigte ebenfalls die Eisenanreicherung an der Oberfläche des Oxides. Aluminium- und Titanoxid sind unterhalb der Eisenoxide angereichert. Diese Schicht enthält geringe Mengen an Schwefel. Unterhalb des Aluminium- und Titanoxides befand sich die Legierungsoberfläche, wie weiteres Sputtern zeigte. Wie die Untersuchung von Bruchproben, die zuvor für 285 h oxidiert waren, zeigte, ist die Eisenanreicherung an der Oxidoberfläche nach der langen Oxidationszeit zurückgegangen. Die bei kurzzeitig oxidierten Proben nachgewiesenen Eisenanreicherungen stammen wahrscheinlich aus Spinellen, die sich während der Aufheiz- oder Abkühlphase der Proben gebildet hatten. Die Analyse der Bruchkante der Oxidschicht ergab eine Zunahme der Titankonzentration in Richtung zur Phasengrenze Oxid-Metall bei den titanhaltigen Proben. An Metallkorngrenzen im Probeninnereren wurden erhöhte Mengen der Elemente Ti, C, S und O nachgewiesen. Offenbar lag Segregation dieser Elemente an den Metallkorngrenzen vor.

4.2. Markerexperimente

Nach den Versuchen wurden die zuvor auf die Metalloberfläche aufgebrachten Pd-Marker mit Hilfe von Querschliffen innerhalb der Oxidschicht oder außen gefunden. Innerhalb der Oxidschicht befand sich der Marker stets an der Phasengrenze zwischen der äußeren Aluminiumoxidschicht und der inneren titanreichen Schicht. Nach einem Versuch mit einem aufgedampften Pt-Marker konnte kein Pt an der Oxidoberfläche nachgewiesen werden, jedoch mißlang die Bestimmung der Markerposition in einem Querschliff. Offenbar war die Platinkonzentration für die EDX-Analyse zu gering. Die Ergebnisse weisen auf einen Transport von Kationen nach außen durch die Aluminiumoxidschicht hin. In der darunter liegenden Ti(C,O)-Schicht ist der Sauerstofftransport nach innen für das Wachstum verantwortlich. Markerversuche von Peters /10/ mit Ag als Marker und Augeranalyse der gesputterten Oberflächen zeigten das gleiche Ergebnis. Die Silberschicht befand sich zwischen der Aluminiumoxid- und der Titanoxikarbidschicht.

Ein Vergleich der Diffusionskoeffizienten aus Tabelle 7 beweist, daß für das Wachstum von Aluminiumoxidschichten die Gitterdiffusion von Aluminium und Sauerstoff selbst bei hoher Dotierung nicht geschwindigkeitsbestimmend sein kann. Der Ionentransport erfolgt vielmehr über Kurzschlußdiffusionswege wie Poren, Risse, Korngrenzen, Versetzungen usw., wobei für Aluminium Wege durch das Korn (entlang Versetzungen) und für Sauerstoff der Transport durch Poren, Risse und entlang von Korngrenzen diskutiert werden /11, 102, 138 - 146/. Die Diffusionswege von Aluminium und Sauerstoff sind demnach verschieden.

Tabelle 7: Diffusionskoeffizienten in Legierungen und Oxiden bei 1273 K

Nr.	Spezies	Medium	D cm^2/s	Lit.
1	Al	α-Fe	$7,8 \cdot 10^{-10}$	151
2	Al	α-Fe, *	$4,5 \cdot 10^{-13}$	152
3	Al	α-Fe, *	$4,2 \cdot 10^{-10}$	153
4	Al	Al_2O_3, *	$2,7 \cdot 10^{-19}$	154
5	Al	Al_2O_3, 1 Kation-% Fe	$1,2 \cdot 10^{-18}$	155
6	Al	Al_2O_3, 1723 K, Luft	$6,9 \cdot 10^{-13}$	44
		1 Kation-% Fe dotiert	$3,1 \cdot 10^{-12}$	
		1 Kation-% Fe und 0,15 Kation-% Ti	$6,1 \cdot 10^{-11}$	
7	Al	Al_2O_3, Korngrenzendiffusion, * #	$5,7 \cdot 10^{-21}$	154
8	Al	TiO_2, Luft, *	$1,9 \cdot 10^{-9}$	61
9	C	γ-Fe, *	$6,1 \cdot 10^{-6}$	156
10	C	α-Fe, *	$2,2 \cdot 10^{-7}$	156
11	C	TiC	$7,4 \cdot 10^{-9}$	157
12	e^-	Al_2O_3, 1373 K, geschätzt	$1,0 \cdot 10^{-1}$	158
13	Fe	α-Fe, Oberflächendiffusion, H_2	$4,4 \cdot 10^{-5}$	159
14	Fe	α-Al_2O_3, Vakuum	$1,7 \cdot 10^{-11}$	160
15	Fe	Al_2O_3, 1433 K	$4,3 \cdot 10^{-16}$	161
16	Fe	Al_2O_3, *	$1,2 \cdot 10^{-16}$	162
17		Al_2O_3, Defektdiffusion, *	$7,7 \cdot 10^{-12}$	163
18	Fe	TiO_2, Luft	$3,7 \cdot 10^{-8}$	160
19	Fe	TiO_2, geschätzt	$1 \cdot 10^{-6}$	164
20	Fe	TiO_2, 160 ppm Al dotiert	$1,8 \cdot 10^{-5}$	165
		6,3 10^{-17} bar, mit steigendem Druck abnehmend, parallel c-Achse		
21	H^+	α-Al_2O_3, *	$1,9 \cdot 10^{-6}$	166
22	H	TiO_2, zu c-Achse parallel	$8,3 \cdot 10^{-6}$	167
23	H	TiO_2, zu c-Achse senkrecht	$3,2 \cdot 10^{-6}$	167
24	O	γ-Fe	$6,8 \cdot 10^{-7}$	168
25	O	α-, δ-Fe	$3,7 \cdot 10^{-6}$	168
26	O	α-Fe, *	$6,2 \cdot 10^{-7}$	169
27	O	β-Ti	$5,1 \cdot 10^{-12}$	160
28	O	Al_2O_3, Korngrenzendiffusion, # 1 Kation-% Fe	$4,0 \cdot 10^{-19}$	170
29		Al_2O_3, Oberflächendiffusion #	$1,3 \cdot 10^{-13}$	171
30		Al_2O_3, Defektdiffusion an Kg., * #	$7,2 \cdot 10^{-12}$	172
31	O	α-Al_2O_3, Einkristall, *	$1,0 \cdot 10^{-27}$	160

Nr.	Spezies	Medium	D cm^2/s	Lit.
32	O	TiO_2	$2,2 \cdot 10^{-12}$	173
33	O	Ti_nO_{2n-1}, mit O-Gehalt	$2,2 \cdot 10^{-13}$	173
		abnehmend	$6,3 \cdot 10^{-14}$	
34	O	TiO_2, zu c-Achse parallel, 1079 K	$3,2 \cdot 10^{-16}$	174
35	O	TiO_2, zu c-Achse senkrecht, 1079 K	$1,7 \cdot 10^{-15}$	174
36	O	TiO_2, zu c-Achse parallel	$3,5 \cdot 10^{-14}$	175
37	O	TiO_2	$2,1 \cdot 10^{-10}$	176
38	O	TiO_2, 2 Mol-% Fe_2O_3	$2,5 \cdot 10^{-10}$	176
39	O	TiO_2, 2 Mol-% Al_2O_3	$1,3 \cdot 10^{-9}$	176
40	Ti	α-Fe, Interdiffusion	$1,7 \cdot 10^{-9}$	177
41	Ti	α-Fe, *	$1,3 \cdot 10^{-9}$	153
42	Ti	γ-Fe, *	$7,5 \cdot 10^{-12}$	153
43	Ti	TiO_2, 10^{-19} bar	$8,0 \cdot 10^{-9}$	178
44	Ti	TiO_2, 1,5 10^{-7} bar	$2,9 \cdot 10^{-11}$	179
		zu c-Achse parallel		
		zu c-Achse senkrecht	$4,5 \cdot 10^{-11}$	

* extrapolierte Daten # Dimension: cm^3/s

4.3. Einfluß der Aufheizbedingungen

Zur Klärung der Einflüsse der Versuchsdurchführung auf die gravimetrisch gemessenen Kinetik der Oxidation wurden Versuche mit der Legierung Fe-6Al-0,5Ti-0,05Ce in getrocknetem Wasserstoff ($p_{O_2} = 10^{-22}$ bar, Wasserpartialdruck ca 0,13 mbar) und in befeuchtetem Wasserstoff ($p_{O_2} = 10^{-19,1}$ bar, Wasserpartialdruck ca 4,7 mbar) mit verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten der Probe durchgeführt. Einige typische Massenzunahmekurven zeigt die Abbildung 16. Die Proben zeigen zunächst nur eine kleine Massenänderung, die meistens positives Vorzeichen besitzt. Der Grund liegt in der Änderung des archimedischen Auftriebes durch die Dichteabnahme des Gases im erwärmten Teil des Ofens, während die Referenzseite der Waage bei Raumtemperatur gehalten wird. Der Effekt ist in dem wasserhaltigen Gas stärker ausgeprägt. Danach wird eine Massenabnahme beobachtet. Eine nennenswerte Änderung des Probengewichtes im Sinne einer Massenabnahme ist nur bei turbulenten Strömungen zu erwarten, da dabei die Reibungskraft quadratisch von der Strömungsgeschwindigkeit abhängt. Ob eine turbulente Strömung vorliegt, soll im folgenden abgeschätzt werden. Unter der Annahme, daß der Druck im Ofenrohr konstant bleibt (einseitig offenes System) muß der Volumenstrom im heißen Teil des Ofens ansteigen. Nach dem idealen Gasgesetz ist die Änderung des Volumenstromes der Temperaturänderung proportional. Bei 298 K beträgt der Volumenstrom 1 ml/s. Eine Temperaturerhöhung auf 1273 K entspricht demnach einer Strömungsgeschwindigkeit von 4,3 ml/s. Ein Maß für den Übergang von einer laminaren in eine turbulente Strömung ist die Reynoldzahl Re. Sie wird durch die folgende Beziehung definiert:

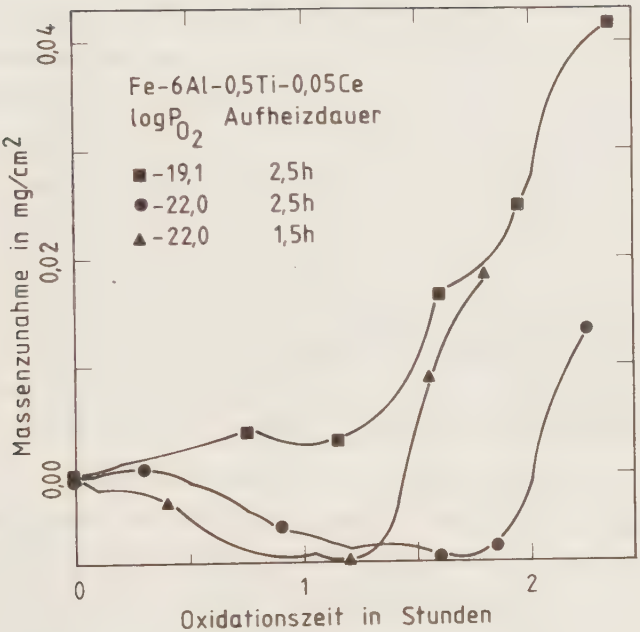


Abb. 16: Einfluß der Probenaufheizgeschwindigkeit auf die Oxidation der Legierung. Die Sauerstoffpartialdruckangaben beziehen sich auf die Endtemperatur von 1273 K

$$Re = rv/\nu \tag{71}$$

Eine Strömung wird in einem Rohr mit kreisförmigem Querschnitt turbulent, wenn Re > 1150. Unter der Annahme eines Rohrradius von 1,75 cm ergibt sich die auf den Rohrquerradius r bezogene mittlere Strömungsgeschwindigkeit v zu $4,5 \cdot 10^{-6}$ m/s. Die Viskosität η errechnet sich über die kinetische Gastheorie nach

$$\eta = u\, m / (2\sqrt{2}\, \pi d^2) \tag{72}$$

mit u mittlere Teilchengeschwindigkeit

m Teilchenmasse

d Stoßquerschnitt ($2,73 \cdot 10^{-10}$ m bei H_2),

wobei u durch die Beziehung

$$u = (8RT/(\pi M))^{1/2} \tag{73}$$

mit M Molmasse

gegeben ist. Einsetzen der Werte ergibt für 1273 K eine Viskosität von H_2 von $1,8 \cdot 10^{-5}$ Pa s. Die Dichte von Wasserstoff bei der Temperatur beträgt 1,9 kg m^{-3}. Eingesetzt in Gleichung (71) erhält man die Reynoldzahl zu 0,008. Die Strömung ist laminar. Die Massenzunahme einer Probe mit dem Volumen von 0,3 cm^3 nach dem Aufheizen beträgt etwa 20 µg aufgrund des archimedischen Auftriebes. Dieser Vorgang wird jedoch nicht beobachtet. Für die beobachteten Abnahmen der Probenmassen sind Desorptionserscheinungen von der Probe und dem Probengehänge (Dehydratation, Ent-

kohlung, Zersetzung von Fettspuren usw.), Desorption von Sauerstoff und Wasser, welche aus der Laborluft während der Probenwechsel am Ofenrohr aus Korund adsorbiert wurden und Dichteerhöhung des Gases und die Wechselwirkung der Magnetfelder der Ofenwicklungen mit der Probe und dem Gehänge verantwortlich.

Die meßbare Massenzunahme aufgrund von Oxidation erfolgt bei Temperaturen von mehr als 800 K. Einer Massenzunahme von 1 $\mu g/cm^2$ entspricht eine Schichtdicke von 5,4 nm bei einer Dichte von 3,96 g/cm^3 für Korund. Die beobachteten Massenzunahmen liegen nach dem Aufheizen auf 1273 K in ähnlicher Größenordnung. Die Steigungen verhalten sich ebenfalls ähnlich. Offenbar bewirken Unterschiede in der Aufheizgeschwindigkeit in gewissen Grenzen keinen Unterschied in der Wachstumskinetik. Die morphologische Untersuchung ergab keine großen Abweichungen im Deckschichtaufbau auf den Proben nach verschiedenen Aufheizzeiten. Sehr große Unterschiede ergaben sich jedoch beim Aufheizen in feuchtem oder in trockenem Wasserstoff. So sind in der feuchten Wasserstoffatmosphäre schon Spinelle und Rutil stabil. Die Abbildung 17 zeigt eine rasterelektronische Aufnahme der Oxidschicht auf der Legierung Fe-6Al-0,5Ti-0,05Ce nach Aufheizen im feuchten Rektionsgas innerhalb von 2,5 h. In einer porösen Matrix von Al_2O_3 sind große Kristalle von TiO_2 und titan- und eisenreichen Spinellen erkennbar. Nach dem Aufheizen innerhalb von 5 h war die Aluminiumoxidschicht deutlich kompakter und zeigte weniger Poren. Der Anteil an Rutil und Spinellen war geringer und die Körner kleiner. Bei der Aufheizung in trockenem Wasserstoff war nach dem Versuch kein Rutil oder Spinell nachweisbar. Es hatte sich eine feinkristalline Aluminiumoxidschicht ausgebildet, in der keine Poren sichtbar waren.

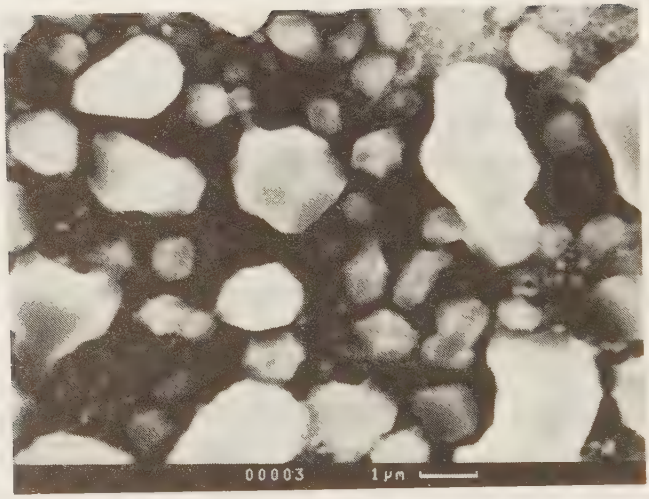


Abb. 17: REM-Aufnahme der Oxidschicht auf dem Material Fe-6Al-0,5Ti-0,05Ce nach dem Aufheizen im H_2-H_2O-Gemisch auf 1273 K innerhalb von 2,5 h

Der starke Effekt des Wassergehaltes der Gasatmosphäre während des Aufheizvorganges auf die Kinetik der Oxidation von Fe-Al-Ti-Legierungen ist in der Abbildung 18 sichtbar. In den Versuchen wurden Proben von Fe-6Al-0,1Ti einmal in getrocknetem Wasserstoff aufgeheizt und bei 1273 K der Sauerstoffpartialdruck eingestellt und ein anderes Mal direkt im Reaktionsgemisch aufgeheizt. Im ersten Fall erfolgt nach der Zumischung von Wasser eine sehr rasche Massenzunahme, nach kurzer Zeit nimmt die Oxidationsgeschwindigkeit stark ab, und das Probengewicht ändert sich nur noch wenig. Nach dem Aufheizen im Reaktionsgemisch war parabolisches Verhalten der Oxidation zu beobachten, das Oxidkorn war

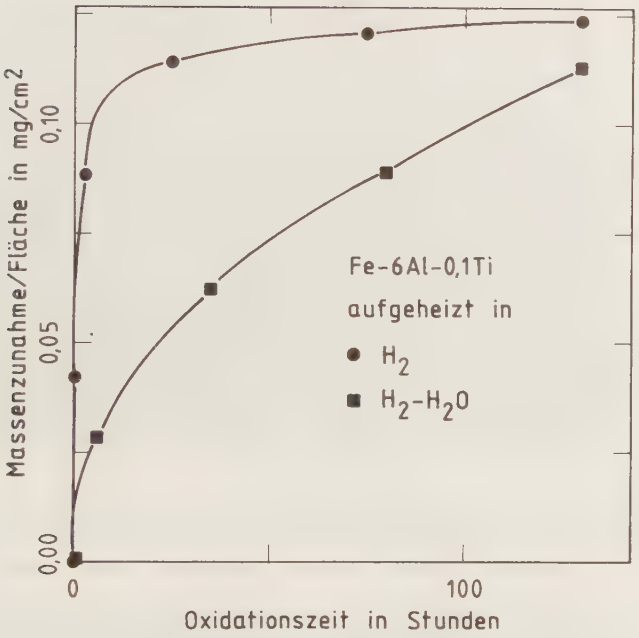


Abb. 18: Einfluß des Wassergehaltes der Gasatmosphäre während des Aufheizens auf die Massenzunahme der Legierung Fe-6Al-0,1Ti

deutlich gröber als nach der Oxidation in getrocknetem Wasserstoff.

4.4. Kurzzeitoxidationen

Die Augeruntersuchungen der Frühstadien der Oxidation hatten gezeigt, daß die Ausbildung der Titanoxikarbidschicht vom Kohlenstoffgehalt und vom Titangehalt der Legierung abhängt. Die Keimbildung von Aluminiumoxid hängt von der Ausbildung der Oxikarbidschicht, von der Schwefelbelegung der Oberfläche und dem Wasserpartialdruck an der Oberfläche ab. Es wurden die Abhängigkeiten vom Titangehalt der Legierung, vom Wasserpartialdruck und von verschiedenen Kohlenstoffgehalten und Dispersionen der Karbide untersucht. Um Fehlinterpretationen aufgrund unterschiedlicher Keimbildung auf verschiedenen Körnern der Legierung zu vermeiden, wurde eine hohe Probenzahl untersucht und Mittelwerte aus den Werten für verschiedene Kornorientierungen verwendet.

Die Abbildungen 19 und 20 zeigen die Oberfläche des Materials Fe-6Al-0,5Ti-0,05Ce nach 30 s Oxidation in getrocknetem und in feuchtem Wasserstoff. Die Zahl der großen Oxidpartikel ist auf der in feuchtem Wasserstoff oxidierten Probe deutlich erhöht, die Zahl der Keime ist jedoch kleiner. Die Bedeckungsgrade auf den unter verschiedenen Bedingungen oxidierten Proben sind ungefähr gleich. Die Beobachtung steht im Gegensatz zu der Regel, daß eine stärkere Übersättigung durch das erhöhte Sauerstoffangebot zu einer Erhöhung der Keimzahl unter Verminderung der mittleren Keimgröße führen sollte. Der Effekt ist auf mehrere Weisen zu erklären. So sind bei dem höheren Wasserpartialdruck nicht nur

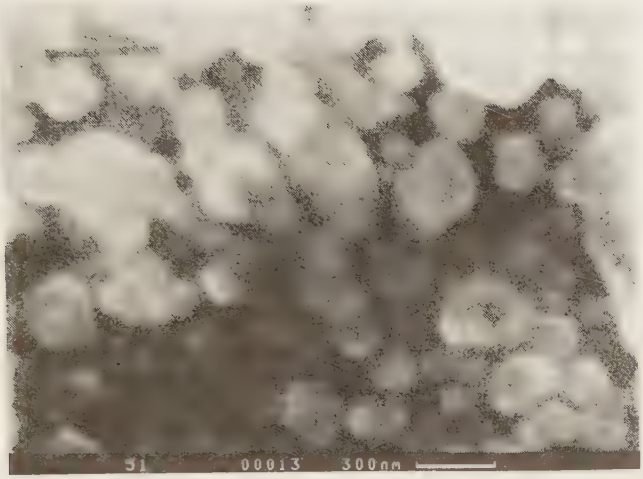


Abb. 19: REM-Aufnahme der Oxidkeime nach 30 s Oxidation bei ca. 1270 K und einem Sauerstoffdruck von 10^{-22} bar

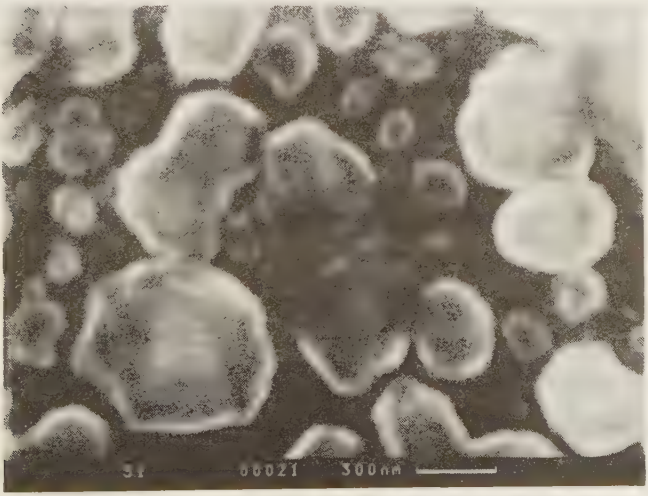


Abb. 20: REM-Aufnahme der Oxidkeime nach 30 s Oxidation bei ca. 1270 K und einem Sauerstoffdruck von $10^{-19,1}$ bar

Titansuboxide und Aluminiumoxid sondern auch eine Reihe von Spinellen und Rutil stabil. Die Spinelle und der Rutil konnten sich in der Aufheiz- oder in der langsameren Abkühlphase bilden. Diese Phasen weisen eine starke Fehlordnung auf und wachsen daher sehr rasch. Weiterhin sind Kornwachstumsprozesse denkbar. Die kleinen Körner sind von geringer Stabilität und werden zugunsten des Wachstums größerer Körner abgebaut. In der wasserarmen Atmosphäre kann es zu Verarmungsprozessen kommen, so daß nach der Keimbildung, bei der aufgrund von Adsorptionsprozessen eine erhöhte Sauerstoffaktivität an der Oberfläche vorlag, der Gasphasenantransport des Wassers geschwindigkeitsbestimmend wird und lineares Wachstum erfolgt (Kap 2.4.1.). Die Entscheidung für das eine oder andere Modell ist schwer, wahrscheinlich liegt eine Kombination der verschiedenen Mechanismen vor. Ein geschwindigkeitsbestimmender Zerfall des Wassermoleküls an der Oxidoberfläche kann ebenfalls nicht ausgeschlossen werden, da ähnlich wie für Wüstit nach Gleichung (49) die Oxidationsgeschwindigkeit eine Funktion des H_2/H_2O Verhältnisses ist.

Die Abbildung 21 zeigt die relativen Keimzahlen bezogen auf die Zahl der Körner auf der Legierung Fe-6Al-2Ti nach 30 s Oxidation in getrocknetem Wasserstoff als Funktion des Titangehaltes der Legierung. Man erkennt eine Zunahme der Anzahl an Oxidkeimen mit steigendem Titangehalt der Legierung, sofern man von dem Material Fe-6Al-0,1Ti einmal absieht. Die Beobachtung gilt für beide Sauerstoffpartialdrücke der Messungen (10^{-22} bzw. $10^{-19,1}$ bar), wobei die Keimzahl bei dem höheren Sauerstoffpartialdruck immer kleiner ist. Der Bedeckungsgrad mit Oxidpartikeln war im Rahmen der Fehlergenauigkeit auf allen Legierungen und unter den beiden Wasserpartialdrücken konstant. Bei der Legierung Fe-6Al-0,1Ti

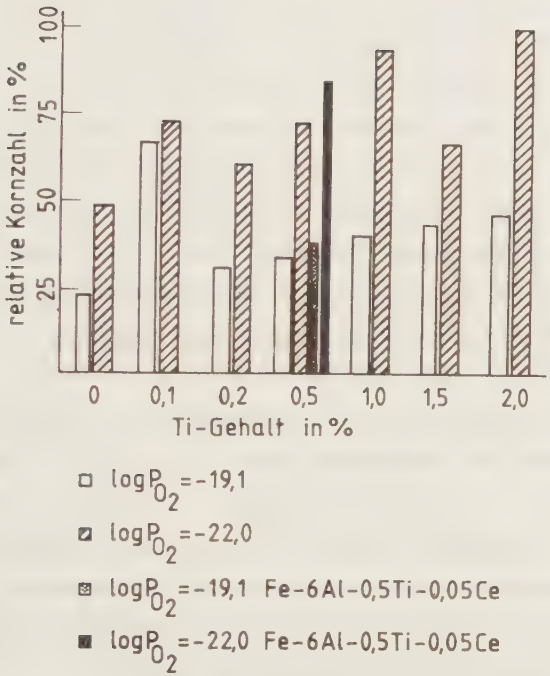


Abb. 21: Relative Oberflächenbedeckung mit Oxidkeimen auf verschiedenen Legierungen nach 30 s Oxidation bei ca. 1270 K und bei zwei Sauerstoffpartialdrücken

fällt auf, daß im Vergleich zu dem titanfreien Material und den Legierungen mit höherem Titangehalt eine große Zahl von Oxidkeimen bei beiden Wasserpartialdrücken vorhanden ist. Ein Vergleich der Analysendaten der Legierungen (Tab. 2) ergab, daß in diesem Material ein deutlich höherer Kohlenstoff- und Schwefelgehalt vorhanden war, was offenbar die Keimbildung begünstigte und zu einem feinkörnigen Oxid führte. Die feinen Körner sind entweder auf den hohen Schwefelgehalt, der sich wachstumshemmend auswirkte, oder auf die kinetisch gehemmte Phasentransformation des Aluminiumoxids zurückzuführen. Ein Einfluß des Kohlenstoffs kann ebenfalls nicht ausgeschlossen werden.

Die cerhaltige Legierung wies ebenfalls verbesserte Keimbildungsbedingungen in beiden Atmosphären auf. Offenbar begünstigt der Zusatz von Cer zu Legierungen die Entwicklung von feinkristallinen Schichten. Die Dotierung von Aluminiumoxid mit Cer oder auch anderen reaktiven Elementen kann die Transportvorgänge in der Oxidschicht verändern, was eine Änderung des Mechanismus des Oxidwachstums verursachen kann /180 -184/.

Die kleinen Zusätze von Titan zu den Stählen bewirken eine Abbindung des Schwefels in der Legierung. Das Abbinden des Schwefels in der Legierung verbessert die Haftung des Oxides auf der Legierungsoberfläche und kann die Oxidkeimbildung begünstigen, in einzelnen Fällen wurden jedoch auch positive Einflüsse von Schwefel auf die Bildung schützender Oxidschichten gefunden /185 -188/.

TiS bildet sich bei 1300 K schon bei $^{P}S_2 = 10^{-18,5}$ bar. Aluminium zeigt eine deutlich geringere Affinität zu Schwefel ($^{P}S_2 = 10^{-15}$ bar). Da die meisten Stähle Kohlenstoff enthalten, wird je nach den Konzentrationsverhältnissen $Ti_4C_2S_2$, TiC oder TiS gebildet.

Neben der verbesserten Oxidhaftung wird auch die Umformbarkeit des Stahles begünstigt /149, 188/. Die Titansulfide kristallisieren in Form von Nadeln recht grob aus. Die Karbosulfide bilden ebenfalls ein großes Korn, während die Karbide fein verteilt vorliegen. Hinweise auf das Vorliegen derartiger Karbosulfide wurden zuerst aus den Augeruntersuchungen der Bruchproben erhalten, da sich an den Korngrenzen der Legierung Ti, C, S und O fanden. Bei der Untersuchung von geätzten Bruchflächen im Rasterelektronenmikroskop fanden sich orientiert gewachsene Nadeln, die nach der EDX-Analyse Ti, Fe und Al enthielten. In einigen Fällen konnten auch Spuren von Schwefel nachgewiesen werden. Die Kristallisation der Nadeln erfolgte vorrangig an Korngrenzen. Die Abbildung 22 zeigt mehrere solcher Nadeln in einer transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahme. Die Länge der Nadelanhäufung beträgt etwa 2 µm. Das Elektronenbeugungsdiagramm konnte keiner bestimmten Phase zugeordnet werden, die EDX-Analyse der isolierten Nadeln im Rasterelektronenmikroskop (REM) ergab Hinweise auf die Anwesenheit von Ti, Al und S. Da die Analyse leichter Elemente mit EDX nicht möglich ist, konnten C und O nicht nachgewiesen werden. Die Kombination der Meßdaten deutet jedoch auf die Bildung von komplexen Karbosulfiden hin, die neben Titan weitere Metalle und Sauerstoff enthalten können. Die Nadeln sind wie inkohärente TiC-Ausscheidungen säureunlöslich, kohärente TiC-Ausscheidungen sind gut löslich /149/.

Bei den Untersuchungen zur Abhängigkeit der Oxidkeimbildung vom Kohlenstoffgehalt der Legierung zeigte sich, daß die nadelförmigen Karbidpartikel nach 20 s Oxidation eine feinkörnige aluminiumreiche Oxidschicht an ihrer Oberfläche ausgebildet hatten. Um das Karbid befindet sich eine Zone mit gehemmter Keimbildung. Die

Oxidkeime auf der Legierungsoberfläche enthalten viel Titan und Eisen neben Aluminium. Ein Beispiel für die Oberflächenmorphologie nach 20 s Oxidation zeigt die Abbildung 23. Es handelt sich um eine REM-Aufnahme einer geätzten und oxidierten Probe des Materials Fe-6Al-0,5Ti-0,2C unter einem Aufnahmewinkel von 50°. Der Eisengehalt der nadelförmigen Karbide nahm mit dem Kohlenstoffgehalt der Legierung zu. Die Karbidausscheidungen erfolgten hauptsächlich an den Korngrenzen.

Die verschiedenen Wärmebehandlungen hatten nur geringe Größenänderungen der Karbidausscheidungen in den Legierungen bewirkt. In der metallischen Matrix waren feinverteilte Karbide sichtbar, die einen Durchmesser von einigen 10 nm besaßen. Dies deckt sich gut mit den Ergebnissen von Wärmebehandlungen von Fe-0,5Ti-0,1C bei 1123 K zur Erzeugung von TiC-Dispersionen /189/. Die Karbidvergröberung verläuft offenbar selbst bei 1070 K noch langsam. Bei höheren Temperaturen war aber mit Auflösung der Karbide zu rechnen /13/. Ein signifikanter Einfluß des Kohlenstoffgehalts der Legierung auf die Oxidkeimzahl wurde nicht beobachtet. Mit steigendem Kohlenstoffgehalt nahm jedoch die mittlere Korngröße des Oxids an der Oberfläche zu. Mit steigender Wärmebehandlungszeit, das heißt gröberen Karbidausscheidungen, stieg die mittlere Oxidkorngröße ebenfalls an. Offenbar bewirkt ein hoher Gehalt an groben Karbidausscheidungen in der Legierung die Bildung eines gröberen Oxidkorns als bei der Oxidation von kohlenstoffarmen Legierungen. Da grobkörnige Oxidschichten eher zur Rißbildung und zum Abplatzen neigen als feinkörnige, ist auch eine erhöhte Oxidation dieser Legierungen zu erwarten. Dies deckt sich mit Beobachtungen von Malik bei der Sauerstoffoxidation von Fe-5Ti mit verschiedenen Kohlenstoffgehalten von 0,1 bis 1,2 % bei 1123

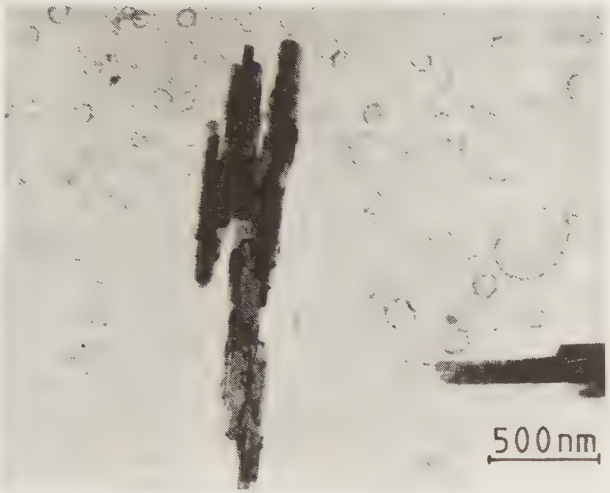


Abb. 22: TEM-Aufnahme von isolierten Karbidausscheidungen im Stahl Fe-6Al-0,5Ti mit Gehalten an Ti, Al und S

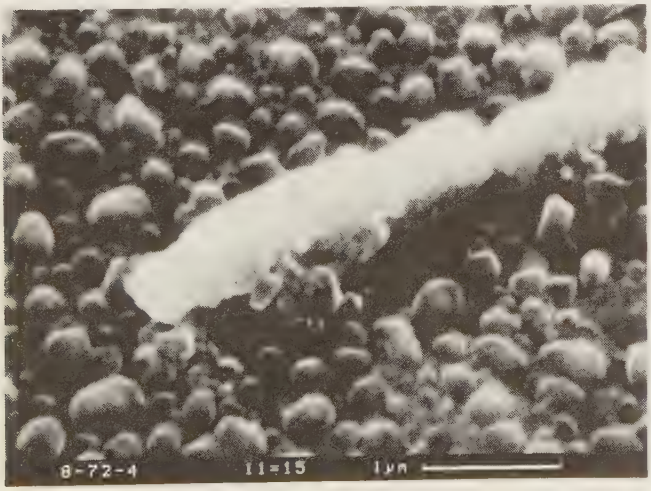


Abb. 23: Oberflächenmorphologie des Stahls Fe-6Al-0,5Ti-0,2C nach 20 s Oxidation bei ca 1270 K und $10^{-18,6}$ bar Sauerstoffdruck (REM-Bild)

K /190/. Dabei wurde ein Anstieg der Oxidationsgeschwindigkeit mit steigendem Karbidanteil des Stahles festgestellt. Der Effekt wird erklärbar, wenn die Entkohlungsreaktion des Stahles während der Anfangszustände der Oxidation berücksichtigt wird. Durch die Desorption gasförmiger kohlenstoffhaltiger Moleküle (CO_2 in Atmosphären mit hohem Sauerstoffpotential und CO und CH_4 bei sinkendem Sauerstoffpartialdruck in der Atmosphäre) erfolgt eine geringe Entkohlung an der Oberfläche der Legierung. Die Gasentwicklung an der Legierungsoberfläche bewirkt die Bildung poröserer Deckschichten, die den Angriff korrosiver Gasmoleküle erleichtert. Die Oxidkornvergröberung auf den kohlenstoffreicheren Stählen vermindert die Plastizität der Deckschichten und dadurch auch die Haftung.

Die zeitliche Entwicklung der Oxidschicht in der Anfangsphase der Oxidation ist in den Abbildungen 24 und 25 am Beispiel der Legierung Fe-6Al-0,5Ti dargestellt. Die Abbildung 24 zeigt die Oxidschicht nach 6 s Oxidation. Es hat sich eine Schicht aus groben Körnern von ungefähr 1 bis 3 µm Durchmesser gebildet, deren Korngrenzen auf der Probe deutlich erkennbar sind. In diesen Körnern sind feine Ausscheidungen als helle Punkte zu erkennen. Wie an den Helligkeitsunterschieden zu sehen ist, ist die Verteilung dieser feinen Partikel auf der Oberfläche sehr unterschiedlich. In der Bildmitte und der rechten oberen Ecke sind Bereiche sichtbar, in denen die Bildung der feinen Teilchen offenbar behindert ist. Im Zentrum eines dieser Bereiche befindet sich eine titanreiche Ausscheidung, möglicherweise handelt es sich dabei um das Oxidationsprodukt einer großen Karbidausscheidung. Nach 20 s Oxidation sind die feinen Partikel bereits zu einer Größe von 50 bis 200 nm gewachsen. Die Schicht ist porös,

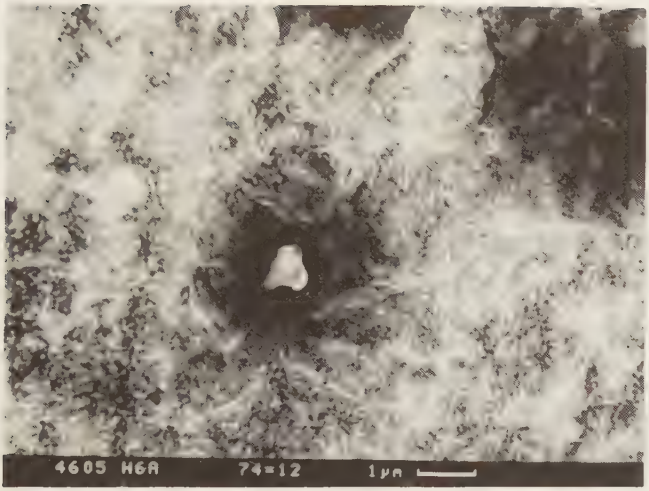


Abb. 24: REM-Aufnahme des Oxidfilms auf einer Probe des Materials Fe-6Al-0,5Ti nach 6 s Oxidation bei ca. 1270 K und $10^{-19,1}$ bar Sauerstoffdruck

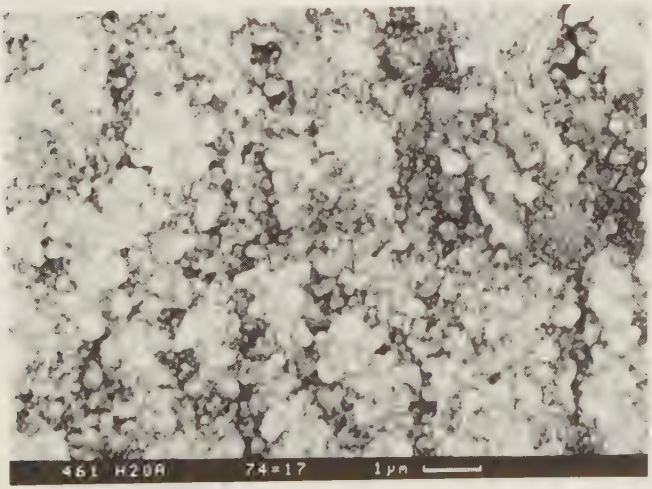


Abb. 25: REM-Aufnahme des Oxidfilmes auf Fe-6Al-0,5Ti nach 20 s Oxidation (Bedingungen wie bei Abb. 24)

es sind große lokale Unterschiede in der Dicke zu sehen (Abb. 25). Reste der Bereiche mit verminderter Keimbildung aus Abb. 24 sind rechts oben im Bild erkennbar. Die transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung der abgelösten Oxidschicht des Materials Fe-6Al-0,5Ti nach 5 min Oxidation bei 1273 K und einem Sauerstoffdruck von $10^{-19,1}$ bar zeigte ebenfalls Bereiche mit unterschiedlicher Keimbildung (Abb. 26). Auf dem Bild sind die großen Primärkristalle erkennbar, in denen dunkel die feinkristallinen Ausscheidungen vorhanden sind. Neben den grobkristallinen Bereichen sind nahezu amorphe Schichtbereiche sichtbar. An den Korngrenzentripelpunkten sind helle Flecken sichtbar, bei denen es sich um Poren in der Schicht handeln könnte. Der Durchmesser dieser Stellen beträgt ca 10 nm. Die Elektronenbeu-

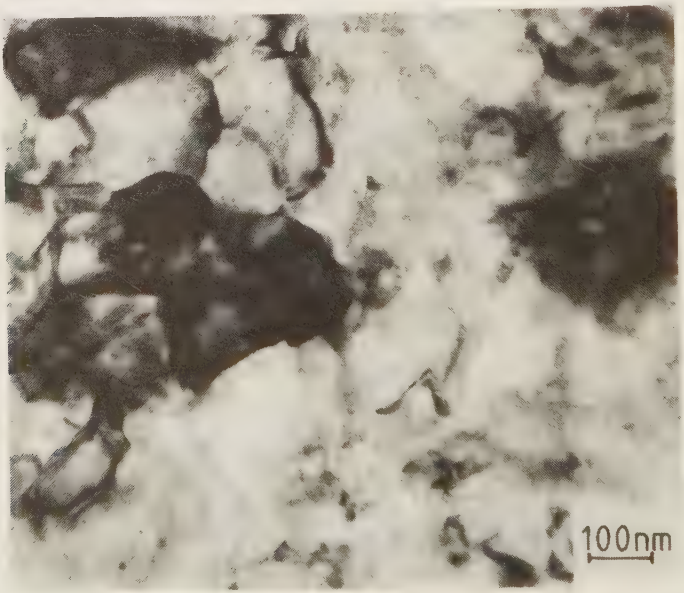


Abb. 26: TEM-Aufnahme der isolierten Oxidschicht von Fe-6Al-0,5Ti nach 5 min Oxidation bei 1273 K (Sauerstoffpartialdruck wie bei Abb. 24)

gungsreflexe weisen auf vorwiegend einkristallines Material hin, offenbar bestanden strenge Orientierungsbeziehungen zur metallischen Unterlage. Die Beugungsmuster waren äußerst kompliziert im Aufbau, eine Phasenzuordnung war nicht möglich.

Die Elektronenbeugungsbilder zeigten, daß bei der Oxidation ein stark orientiertes Wachstum von Aluminiumoxid auf titanhaltigen Fe-Al-Legierungen erfolgt. Feine Titankarbidausscheidungen wirken dabei offenbar als Keimbildungsplätze für die Aluminiumoxidbildung. Ein hoher Kohlenstoffgehalt der Legierung bewirkt das Wachstum einer grobkörnigeren Aluminiumoxidschicht. Die Anwesenheit von Wasser begünstigt ebenfalls die Entwicklung von Oxid mit grobem Korn im Vergleich zum in getrocknetetem Wasserstoff gebildetem Al_2O_3.

4.5. Gravimetrische Untersuchungen

4.5.1. Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung

Die Abhängigkeiten der Massenzunahmen Δm von der Oxidationszeit t und den Titangehalten der Legierungen sind in Abb. 27 dargestellt. Alle Proben wurden bei 1273 K und einem Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} von $10^{-19,1}$ bar oxidiert. Keine der untersuchten Legierungen zeigte unter den Versuchsbedingungen parabolisches Oxidschichtwachstum. Die Legierungen Fe-6Al-0,2Ti, Fe-6Al-0,5Ti und Fe-6Al-2Ti wiesen über den Versuchszeitraum nur geringe Unterschiede in den Massenzunahmen im Vergleich zu Fe-6Al auf. Die Steigung der Kurve ist bei Fe-6Al-0,2Ti etwas größer als bei Fe-

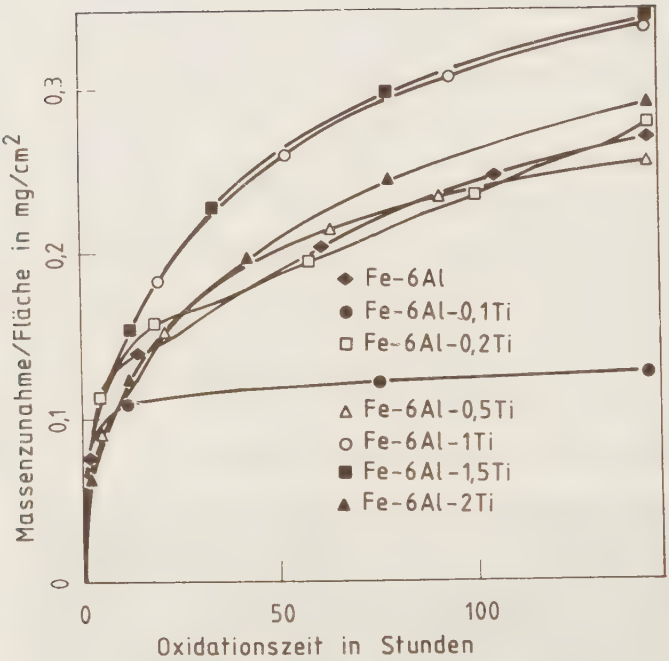


Abb. 27: Massenzunahmen in Abhängigkeit vom Titangehalt der Legierung während der Oxidation bei 1273 K und $10^{-19,1}$ bar Sauerstoffpartialdruck

6Al, die der Legierung Fe-6Al-0,5Ti kleiner. Die Oxidationskinetiken von Fe-6Al-1Ti und Fe-6Al-1,5Ti zeigten untereinander keine großen Unterschiede, verliefen jedoch schneller als bei Fe-6Al, was auf den hohen Rutilanteil der Oxidschicht zurückzuführen ist. Eine äußerst langsame Oxidation erfolgte bei der Legierung Fe-6Al-0,1Ti, bei dieser Legierung platzten die Oxidschichten aber wie bei Fe-6Al beim Abkühlen der Proben ab.

Die Oxidschichten auf allen Proben bestanden aus α-Al_2O_3, bei den Ti-haltigen Werkstoffen mit mehr als 0,2 % Ti konnten außerdem Ti(C,O) und TiO_2 nachgewiesen werden. Wie durch LEED- und Augerexperimente gezeigt werden konnte /12 - 14/, begünstigt die Bildung einer segregierten Ti(C,O)-Schicht die epitaktische Keimbildung von θ- und α-Al_2O_3. Die Oxidschichten zeichnen sich durch gute Haftung und langsames Wachstum aus. Die Titankonzentration in Fe-6Al-0,1Ti war zu gering um die Oxikarbidschicht zu bilden, möglicherweise wurde aufgrund des hohen Kohlenstoffgehaltes des Materials (Tab. 3) zuviel Ti als Karbid abgebunden. Das langsame Wachstum des Al_2O_3 bei niedrigem Titangehalt der Legierung und des Oxides läßt sich wahrscheinlich auf einen Dotierungseffekt des Ti^{4+} in Aluminiumoxid zurückführen. Die Defektstruktur von Aluminiumoxid ist zur Zeit noch nicht geklärt. Der Einfluß von Dotierungen und der daraus resultierenden Gitterdefekte wurde kürzlich in der Literatur zusammengefaßt /41/. Eine mögliche Erklärung des Dotierungseffektes von Titan läßt sich folgendermaßen formulieren:

Während des Wachstums von Al_2O_3 wird Eisen in das Korundgitter eingebaut und werden Sauerstoffleerstellen erzeugt.

$$2\ FeO = 2\ Fe'_{Al} + V_O^{\bullet\bullet} + 2\ O_O^{\times} \qquad (16)$$

Titan wird auf Kationenplätzen unter Erzeugung von Kationenleerstellen eingebaut.

$$3\ TiO_2 = 3\ Ti_{Al}^{\bullet} + V_{Al}^{'''} + 6O_O^{\times} \qquad (17)$$

Die simultane Dotierung mit Fe und Ti führt zur Leerstellenvernichtung.

$$3\ V_O^{\bullet\bullet} + 2\ V_{Al}^{'''} = 0 \qquad (19)$$

Die Leerstellenvernichtung bewirkt eine verminderte Kationen- und Anionendiffusion und daher langsameres Schichtwachstum. Eine Erhöhung der Titankonzentration in der Legierung erhöht die Titankonzentration im Aluminiumoxidgitter bis zur Sättigung und beschleunigt den Kationentransport durch die Oxidschicht. Die gleichen Effekte wurden auch in Sinterexperimenten mit eisen- und titandotiertem Aluminiumoxid gefunden /191/. Der Dotierungseffekt läßt sich mit Ausnahme bei der Legierung Fe-6Al-0,1Ti gravimetrisch nicht beobachten, da die Massenzunahmen innerhalb der Versuchzeiten durch das schnellere Wachstum titanreicher Phasen mitbestimmt werden. Bei der Legierung Fe-6Al-0,1Ti reicht der Titangehalt zur Bildung größerer Mengen an titanreichen Phasen nicht aus. Wegen des erhöhten Titangehaltes erfolgt das Wachstum der Oxidschicht auf Fe-6Al-0,2Ti schneller. Nach ca 30 h Oxidation erkennt man eine Erhöhung der Korrosionsgeschwindigkeit. Trotz des gegenüber der titanärmeren Legierung feineren Oxidkorns ist die Plastizität der Aluminiumoxidschicht offenbar für den

Abbau von Wachstumsspannungen nicht ausreichend. Es kommt zu wiederholter Rißbildung in der Schicht. Bei den Legierungen mit kleinen Titangehalten ist die Phasentransformation θ- zu α-Al_2O_3 gehemmt, die θ-Phase wird durch Lösung von Fremdkationen stabilisiert /10/. Bei den titanarmen Legierungen wird nur wenig Titanoxikarbid gebildet, daher ist kein großer Einfluß des Titans als Legierungskomponente auf die Keimbildung von Korund zu beobachten. Mit zunehmendem Titangehalt des Stahls erfolgt demnach die Phasentransformation schneller. Während der Phasenumwandlung von θ- zu α-Aluminiumoxid kommt es zu einem Dickenwachstum von Korundteilchen und zur Porenbildung in der Übergangsoxidschicht. Außerdem kann der Phasenübergang eine Volumenabnahme zur Folge haben, was die Porenbildung ebenfalls unterstützt. Diese Poren erleichtern wie Risse den Angriff des korrosiven Gases, und es wird eine Beschleunigung der Oxidation beobachtet.

Der rasche Anfangsteil der Oxidwachstumskinetik kann damit auf zwei Arten erklärt werden:

1) In der Anfangsphase der Oxidation entstehen Übergangsoxide mit hoher Fehlordnung und daher starkem Wachstum.

2) In Abhängigkeit vom Kohlenstoff- und Titangehalt des Stahles und dem Wassergehalt der Gasatmosphäre während des Aufheizens sind die entstehenden Schichten von unterschiedlicher Porosität und wachsen daher mit unterschiedlicher Schnelligkeit.

Für die Interpretation der beobachteten Massenzuwachskinetiken ist daher die Betrachtung der Kinetik der Phasentransformationen bei Aluminiumoxid notwendig. Die Kinetik wurde in einer Reihe von Arbeiten untersucht. Die Ergebnisse sind jedoch widersprüchlich, was sich auf den starken Einfluß der Vorbehandlungen zurückführen läßt. So folgt die Phasentransformation von γ-Al_2O_3 nach α-Al_2O_3

in weiten Bereichen nach einem linearen Zeitgesetz mit einer Aktivierungsenergie von 485 kJ/mol /192/. Die Kinetik kann jedoch auch je nach Vorbehandlung mit unterschiedlichen Inkubationszeiten nach einer Reaktion mit gebrochener Ordnung oder nach erster Ordnung erfolgen /36, 193/. Der Einfluß von Zusätzen an Fe_2O_3 und Cr_2O_3 wurde ebenfalls untersucht /194/. Danach erhöht Eisen die Umwandlungsgeschwindigkeit zu Korund, während Chrom einen verzögernden Einfluß besitzen kann. Die Ergebnisse wurden nach einer Avrami-Erofeev Gleichung ausgewertet. Die Ergebnisse waren jedoch nur befriedigend. Die Kinetik der Phasentransformationen von Aluminiumoxid ist offenbar noch nicht vollständig aufgeklärt. Die Korundbildung in einer Übergangsmatrix ist jedoch stets mit einem Kornwachstumsprozeß verknüpft.

Wie der Abbildung 27 zu entnehmen ist, verläuft die Oxidation von Fe-6Al-0,5Ti und den Legierungen mit 1 und 1,5 % Ti zunächst schneller, nach etwa 50 h jedoch langsamer als bei Fe-6Al-0,2Ti. Die Ausbildung der Oxikarbidschicht begünstigt die Keimbildung von α-Aluminiumoxid und bewirkt eine Kornfeinung. Die auf diesen Legierungen rasch einsetzende Phasentransformation zu Korund bewirkt Poren und Rißbildung in der Schicht, so daß eine an Aluminium verarmte Zone dem Angriff des korrosiven Gases entgegensteht. Das nächst unedlere Element Titan wird oxidiert, wobei das Wachstum der Titanoxide sowohl durch Sauerstoffdiffusion durch das Oxid in die Legierung hinein, als auch durch Diffusion interstitieller Kationen im Titanoxid nach außen erfolgt. Das entstehende Titanoxid bildet eine Barriere für die weitere Diffusion von Sauerstoff durch das Oxid an die Phasengrenze Metall-Oxid. Die Aluminiumverarmung an der Phasengrenze zum Titanoxid wird durch Nachdiffusion von Aluminium aus dem Legierungsinneren

beseitigt, es erfolgt die Ausfällung von Aluminiumoxid um das Titanoxid. Das Wachstum des Titanoxides wird praktisch beendet. Der entstandene Defekt in der oxidischen Deckschicht auf der Legierung ist ausgeheilt.

Die Titanoxide an der Probenoberfläche besitzen eine kugelige Morphologie und bestehen aus mehreren kleineren Kristalliten. Häufig besteht eine gewisse Ähnlichkeit mit einer Anhäufung von knotenähnlichen Kristallen was zur englischen Bezeichnung "nodules" oder zu deutsch "Knötchen" führte.

Die Massenzunahmen der Legierungen mit 1 und 1,5 % Ti sind im untersuchten System am höchsten. Dies liegt an der starken Bildung von Titanoxidknoten auf diesen Materialien. Die Gewichtszunahme des Stahls mit 2 % Ti ist geringer. Die Knotenbildung ist wegen der Bildung einer zusätzlichen titanreichen Oxidschicht offenbar behindert.

Beispiele der Oberflächenmorphologie der Oxidschicht nach einer Oxidation von 143 h bei 1273 K und einem Sauerstoffpartialdruck von $10^{-19,1}$ bar werden in den Abbildungen 28 und 29 gezeigt. Die Abbildung 28 a) zeigt die Aluminiumoxidschicht auf der Legierung Fe-6Al. Es ist eine feinkörnige Oxidschicht mit Rissen und Poren zu sehen. Unter den Oxidationsbedingungen hatten sich zahlreiche Aluminiumoxidwhisker gebildet. Auf den meisten Proben dieses Materials platzten während des Abkühlens nach dem Versuch die Schichten ab. Auf dem Bild b) ist die Oxidschicht auf dem Stahl Fe-6Al-0,1Ti zu erkennen. Es hat sich nadeliges Aluminiumoxid gebildet. Die hellen, runden Flecken weisen auf Oxide unter der oberen Schicht hin. An diesen Stellen wurden Titananreicherungen mit EDX nachgewiesen. Auch auf diesem Material platzte der größte Teil der Oxidschicht während des Abkühlens ab. Die Abbildung 29

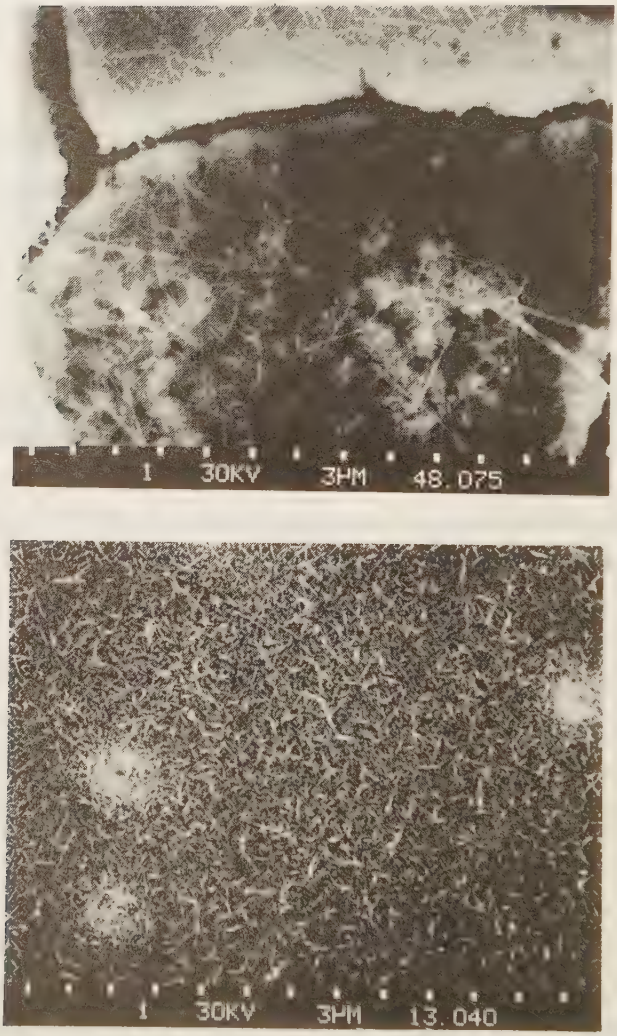
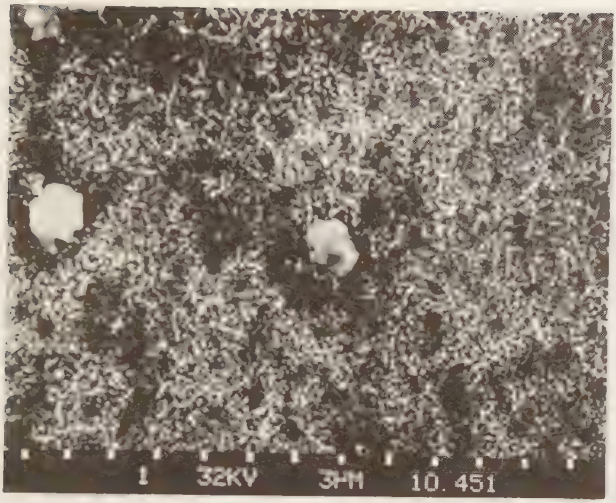


Abb. 28: Abhängigkeit der Oxidmorphologie vom Titangehalt der Legierung nach 143 h Oxidation (Bedingungen wie bei Abb. 27), a) Legierung Fe-6Al, b) Legierung Fe-6Al-0,1Ti



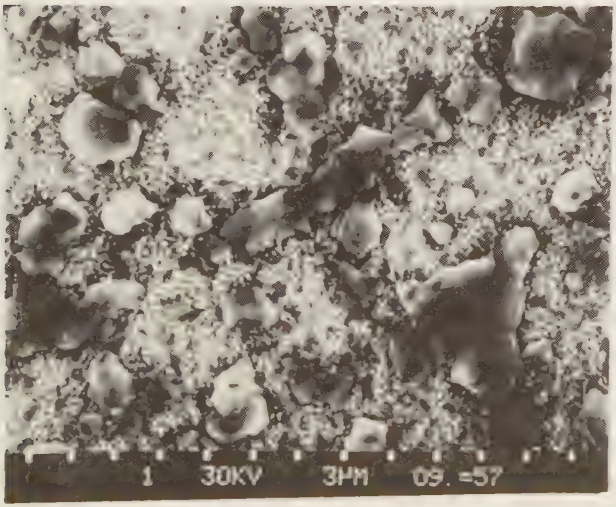


Abb. 29: Abhängigkeit der Oxidmorphologie vom Titangehalt der Legierung nach 143 h Oxidation (Bedingungen wie bei Abb. 27), a) Legierung Fe-6Al-0,2Ti, b) Legierung Fe-6Al-1,5Ti

a) zeigt den Stahl Fe-6Al-0,2Ti nach der Oxidation. Das Oxidkorn ist ebenfalls nadelig, jedoch kleiner. Bei den hellen größeren Kristallen handelt es sich nach der EDX-Analyse um eine titan-, aluminium- und eisenhaltige Phase, die röntgenografisch als Spinell $(Fe,Ti)(Al,Ti)_2O_4$ mit erheblicher Phasenbreite identifiziert wurde. Diese Spinelle wurden auf allen titanreicheren Legierungen gefunden. Die dunklen Flecken auf dem Bild zeigen Phasen mit hohem Titangehalt. Der Anteil dieser Phasen nimmt mit steigendem Titangehalt der Legierung zu, bei 2 % Ti jedoch wieder leicht ab. Die Abbildung 29 b) zeigt als Beispiel die titanreichen Phasen auf der Legierung Fe-6Al-1,5Ti. Das Aluminiumoxid erscheint noch feinkörniger. Röntgenuntersuchungen dieser Materialien ergaben einen hohen TiO_2-Gehalt der Oxidphase in der Rutilmodifikation. Nach dem thermochemischen Stabilitätsdiagramm (Abb. 2) ist Rutil unter den Oxidationsbedingungen jedoch bei den Titanaktivitäten der Legierung nicht stabil. Da sich die Stabilitätslinien der freien Bildungsenthalpien von TiO_2 und Ti_3O_5 bei etwa 700 K schneiden, hat möglicherweise die letztere Phase bei hoher Temperatur vorgelegen. Dies setzt jedoch voraus, daß die Umwandlung beim Abschrecken der Proben nach dem Versuch in wenigen Minuten abgeschlossen war. Eine andere Erklärungsmöglichkeiten wäre, daß Rutil durch den Einbau von Aluminium- und dreiwertigen Titanionen stabilisiert wird. Da die Löslichkeit von Aluminiumionen bei 1473 ca 0,98 Mol-% beträgt und die höchste Stöchiometrieabweichung von Rutil bei 0,01 liegt, ist es wenig wahrscheinlich, daß diese Effekte für die Stabilisierung ausreichend sind. Wahrscheinlich wird Rutil in der Anfangsphase der Oxidation zunächst gebildet, da die Magneliphasen Ti_nO_{2n-1} einen komplizierten strukturellen Aufbau besitzen und in ihrer Keimbildung daher behindert sind

/10/. Nach langen Versuchszeiten wird der Rutil in einer Festkörperreaktion in aluminiumhaltigen Spinell umgewandelt. Hinweise darauf ergaben sich aus Langzeitversuchen über mehr als 300 h, nach denen Knötchen offenbar zum Teil überwachsen und zum Teil in nadelige Spinelle mit höherem Aluminiumgehalt umgewandelt worden waren. Die Abbildung 30 zeigt die REM-Aufnahme eines metallografischen Querschliffes durch eine über 143 h bei 1273 K und $10^{-19,1}$ bar Sauerstoffpartialdruck oxidierte Probe des Materials Fe-6Al-1Ti. Das Bild wurde mit einem Detektor für rückgestreute Elektronen aufgenommen und zeigt daher Ordnungszahlunterschiede in der Oxidschicht. Die Legierungsseite befindet sich im unteren Bildteil. Das Loch im oberen Drittel des Oxidknotens ist möglicherweise bei der Schliffherstellung entstanden. Die titanreichen Phasen erscheinen im Bild in einem helleren Grauton. Man erkennt deutlich, daß die titanreichen Oxide von der dunkler erscheinenden Aluminiumoxidschicht unterwachsen wurden. Die Zusammensetzung der dunklen Ausscheidungen im Knoten ist nicht bekannt. Möglicherweise handelt es sich um Mischphasen von Titan- und Aluminiumoxiden. Das Wachstum des Knotens ist überwiegend in die Legierung hinein erfolgt, was einen Hinweis auf eine rasche Sauerstoffdiffusion in diesen Phasen gibt. Im rechten Bildteil sind in der Mitte der Oxidschicht helle Flecken zu erkennen, es handelt sich dabei um einen Pd-Marker.

Auf allen untersuchten Legierungen wurde nach der Oxidation ein teilweise erheblicher Anteil von whiskerförmiger Oxiden festgestellt. Die Länge dieser Whisker betrug teilweise 10 µm und mehr. Der Durchmesser betrug weniger als 100 nm.

Die Whiskerkeimbildung erfolgt häufig an Schraubenversetzungen und Verunreinigungen der Unterlage. Für das Wachstum von Whiskern

Abb. 30: REM-Aufnahme eines metallographischen Querschliffes des Stahls Fe-6Al-1Ti, Rückstreuelektronenbild (Bedingungen wie bei Abb. 27)

werden in der Literatur verschiedene Mechanismen diskutiert:

1.) Das Spiralwachstum um eine Schraubenversetzung an der Längsachse des Kristalls, welches schneller als das laterale Kristallwachstum erfolgt.

2.) Unterschiede in der Oberflächendiffusion auf den verschiedenen Gitterebenen, welche auch unterschiedliche Haftwahrscheinlichkeiten für die diffundierenden Teilchen aufweisen, bewirken das Whiskerwachstum.

Nach dem zweiten Modell wachsen die Netzebenen schneller, auf denen die Keimbildung begünstigt ist. Die Keimbildung wird begünstigt durch eine hohe Übersättigung an diesen Stellen. Die

Übersättigung ist wiederum abhängig vom Gasphasenantransport des Wassers, der Zerfallsgeschwindigkeit des Wassers und der Desorption des Wasserstoffs. Der Antransport des Aluminiums kann ebenfalls geschwindigkeitsbestimmend sein, er kann durch Festkörperdiffusion, Oberflächendiffusion und durch Gasphasentransport von Al, Al_2O, AlO und AlO_2 erfolgen /195 - 198/. Die Dampfdrücke der Aluminiumsuboxide liegen bei den Versuchsbedingungen kleiner als 10^{-12} bar und liefern keinen meßbaren Beitrag zur Massenzunahme /195, 199/. Die Aktivierungsenergien des Whiskerwachstums von Al_2O_3 sind zu 322 kJ/mol bestimmt worden. Dies liegt in der Größenordnung der Diffusion von Aluminiumionen und der Sauerstoffkorngrenzendiffusion in dotiertem Korund, die daher wahrscheinlich das Wachstum bestimmen /140, 142/. Die Orientierung der Aluminiumoxidwhisker ist entweder parallel zur 1120 - (a-Whisker) oder zur 0001 -Richtung (c-Whisker).

Bei den gravimetrischen Messungen mit den titanhaltigen Legierungen wurde häufig eine Zunahme der Oxidationsgeschwindigkeit nach 4 bis 25 h beobachtet. Zur Klärung dieser Geschwindigkeitsänderungen wurden mit allen Stählen Auslagerungsversuche durchgeführt, die nach verschiedenen Zeiten unterbrochen wurden. Die Auswertung der REM-Aufnahmen ergab, daß die Oxidationsgeschwindigkeit mit dem Auftreten von Rutilknoten an der Legierungsoberfläche korreliert werden konnte. Die Abbildung 31 zeigt die relative geometrische Oberflächenbedeckung der Proben mit Rutil als Funktion des Titangehaltes im Stahl und nach verschiedenen Oxidationszeiten. Nach 5 bis 15 h ist die Oberflächenbedeckung mit Rutil nach sehr klein. Der erhöhte Wert von 6 % rel. Bedeckung nach 6 h Auslagerungszeit zeigt, daß die Rutilkeimbildung

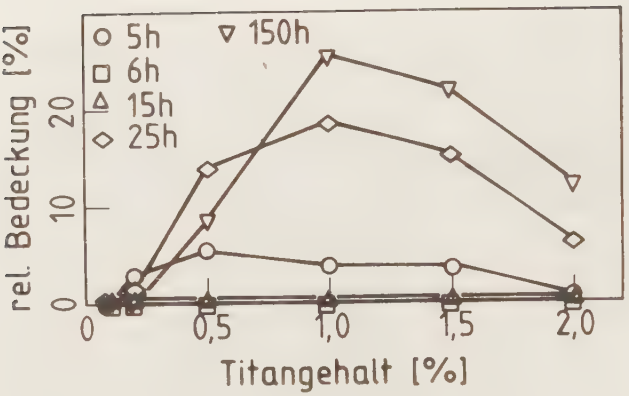


Abb. 31: Relative Oberflächenbedeckung mit Titanoxidknoten als Funktion des Titangehaltes der Legierung nach verschiedenen Oxidationszeiten (Bedingungen wie bei Abb. 27)

nach einer Inkubationszeit erfolgt, die nicht exakt reproduzierbar ist. Nach der Keimbildung erfolgt rasches Wachstum des Titanoxides bis zu relativen Oberflächenbedeckungen von 15 bis 25 %. Nach 25 h ist das Wachstum fast völlig abgeschlossen, die Bedeckung nimmt bis zu 150 h nur noch schwach zu. Nach Oxidationszeiten von mehr als 300 h deutete sich eine Abnahme der Bedeckung an, was auf eine Umwandlung des Rutils zu Spinell durch eine Festkörperreaktion mit Aluminiumoxid schließen läßt. Die Rutilkonzentrationen auf den Legierungsoberflächen nehmen mit dem Titangehalt der Legierungen zunächst zu und ab 1 - 1,5 % Titan leicht ab. Die mittlere Schichtdicke des Oxids nimmt mit dem Titangehalt ebenfalls bis zu einer Legierungskonzentration von 1,5 % Ti ab und dann geringfügig zu (Abb. 32). Die Ursache ist in der zunehmenden Tendenz zur Bildung einer titanreichen Oxid-

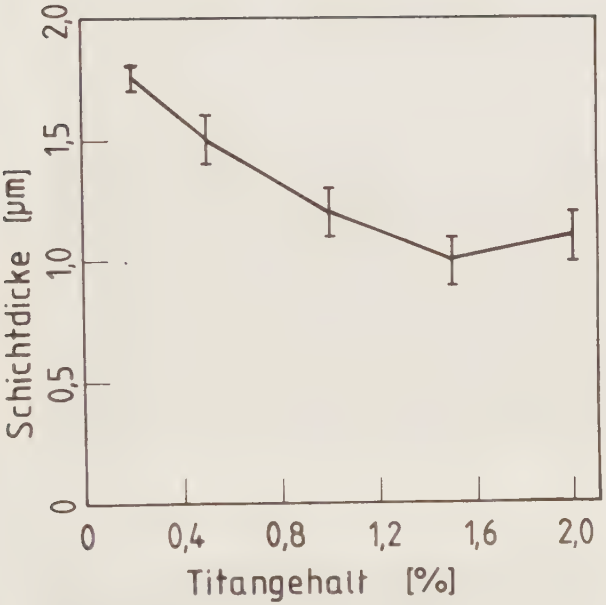


Abb. 32: Dickenänderung der Al_2O_3-Schicht nach 150 h Oxidation bei 1273 K und $10^{-19,1}$ bar Sauerstoff partialdruck als Funktion des Titangehaltes der Legierung.

schicht (TiO) unter der Aluminiumoxidschicht zu suchen. Bei Titankonzentrationen höher als 2 % wird die Verarmung des Titans an der Phasengrenze Oxid-Metall geringer, so daß die planare Grenzfläche dort stabil wird. Der Sauerstofftransport durch das Oxid verläuft langsamer als die Diffusion von Titan aus dem Legierungsinneren. Da immer eine genügend hohe Konzentration von Kationen zur Verfügung steht, erfolgt die Oxidausfällung in Form einer dünnen Schicht. Die Schicht ist bei einem Legierungsgehalt von 2 % Ti jedoch noch nicht geschlossen. Beispiele für die Ausbildung dieser Schichten werden in den Abbildungen 33 und 34 gezeigt. Die Abbildung 33 zeigt ein Rückstreuelektronenbild eines Querschliffes des Materials Fe-6Al-0,5Ti nach 143 h Oxidation bei einem Sauerstoffpartialdruck von $10^{-20,6}$ bar. Al_2O_3 erscheint in dem REM-Bild dunkel, das titanreiche Oxid heller. Auffallend ist die erhöhte Schichtdicke des Al_2O_3 oberhalb dieser Ausscheidung. Möglicherweise handelt es sich bei diesen Oxiden um Oxidationsprodukte von Mischkarbiden des Ti und Al. Die Abbildung 34 zeigt die REM-Aufnahme der Bruchkante des Materials Fe-6Al-2Ti nach 150 h Oxidation bei 1273 K und einem Sauerstoffpartialdruck von $10^{-19,1}$ bar. Zur Kontrastverbesserung wurde die Probe 15 s in 5 % alkoholischer Salpetersäure geätzt. Man erkennt die ca. 1 - 1,5 µm dicke Aluminiumoxidschicht mit einer Oxidkorngröße von 100 - 300 nm. Unterhalb der Schicht ist ein Hohlraum zu erkennen. Hier befand sich vor dem Ätzvorgang die titanreiche zweite Oxidschicht, offenbar ist sie leicht löslich in oxidierenden Säuren. Die schlechte Säurebeständigkeit weist eventuell auf das Vorliegen von TiO unterhalb der Oxidschicht hin, da TiO schon von Wasser leicht angegriffen wird, während Ti_2O_3 nur von oxidierenden Säuren und langsamer angegriffen wird. Weitere Indizien, daß

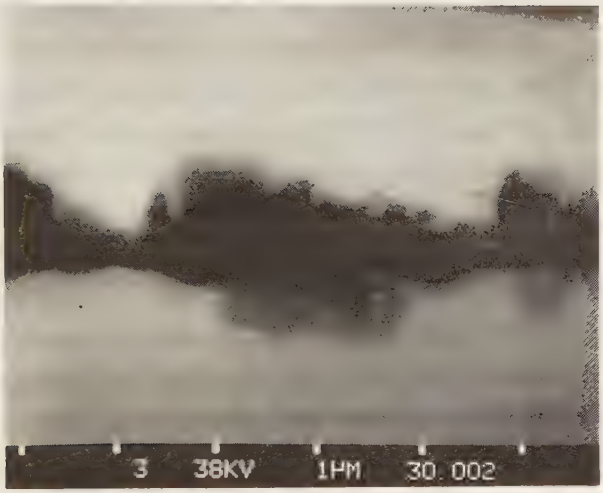


Abb. 33: REM-Aufnahme eines metallographischen Querschliffes von Fe-6Al-0,5Ti nach 143 h und einem Sauerstoffpartialdruck von $10^{-20,6}$ bar und 1273 K, Rückstreuelektronenbild

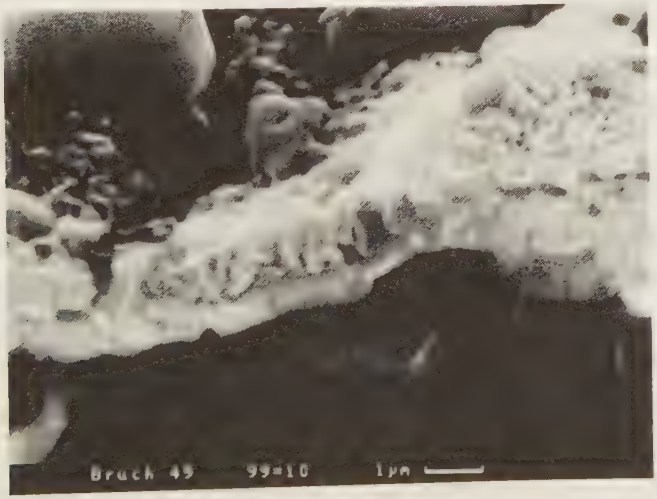


Abb. 34: REM-Aufnahme einer Bruchprobe von Fe-6Al-2Ti nach 150 h Oxidation bei 1273 K und $10^{-19,1}$ bar Sauerstoffpartialdruck

es sich um TiO handeln könnte ergeben sich aus dem thermodynamischen Stabilitätsdiagramm. TiO hat nahezu den gleichen Dissoziationsdruck bei 1273 wie Al_2O_3 (Abb. 1 und 2). Da die Verbindung nichtstöchiometrisch ist und Titanoxikarbide röntgenografisch nachgewiesen wurden /10/ kann das Oxid durch Einbau von Kohlenstoff so stabilisiert werden, daß ihr Bildungsdruck unterhalb dem von Al_2O_3 liegt. Der Sauerstoffdruck des Gleichgewichtes Ti_2O-TiO wurde kürzlich zu 10^{-35} bis 10^{-34} bar bei 1273 K bestimmt /200/. Die Bildung von Titansuboxiden wurden bei der Oxidation von titanhaltigen Legierungen auch schon von anderen Autoren beschrieben. So konnten Titanoxide bei der Oxidation von titanhaltigen Legierungen unter äußeren Cr_2O_3-Schichten nachgewiesen werden /201, 202/.

Das Wachstum einer zweiten Oxidphase in der charakteristischen Knotenform innerhalb einer Oxidschicht nach einer Inkubationszeit wurde auch schon in anderen Systemen beobachtet. Die Bildungsbedingungen der Knötchen (englisch: "nodules") wurden von von Boggs /102, 129/ und Tomaszewicz und Wallwork /130 - 132/ bei der Sauerstoffoxidation von Fe-Al-Legierungen untersucht und ein Modell entwickelt. Das Modell wurde bereits in Kap. 2.4.7. beschrieben. Danach war eine Ursache für die Entstehung der Knoten das Aufbrechen der Oxidschicht aufgrund der Hohlraumbildung an der Phasengrenze Metall-Oxid durch Vereinigung von Leerstellen. Dieser Mechanismus kann im in dieser Arbeit untersuchten Legierungssystem jedoch ausgeschlossen werden, da keine Leerstellenkondensation beobachtet wurde. Der Grund ist das Wachstum der titanreichen Phasen in das Innere der Legierungen. Innere Oxide wirken als Leerstellensenken. Durch das gegenüber dem Metall höhere Oxidvolumen werden die Leerstellen ausgefüllt.

Im hier untersuchten System Fe-Al-Ti erfolgt die Keimbildung je nach der Versuchsführung zu verschiedenen Zeitpunkten. Beim Aufheizen der Proben in getrocknetem Wasserstoff sind nur Al_2O_3 und Ti(C,O) stabil. Zunächst wird nur die segregierte Titankarbidschicht oxidiert. Aluminium diffundiert durch diese Schicht und bildet orientiert wachsende, metastabile Oxide. Befindet sich die Probe schließlich auf Reaktionstemperatur wird Wasser zugemischt. Die Phasentransformation zu Korund setzt durch das Wasser katalysiert rasch ein und es beginnt das Kornwachstum von Al_2O_3 unter Orientierungsverlust. Da die Aufheizzeit für die Bildung einer geschlossen Oxikarbidschicht nicht ausreichend war, werden durch die Porenbildung in der äußeren Al_2O_3-Schicht während der Phasentransformation die Oxikarbide dem Angriff des Reaktionsgases ausgesetzt, da Aluminium an der Oberfläche der Legierung verarmt ist. Die Titanoxikarbide werden bis zu TiO_2 aufoxidiert, wobei die Diffusion des Titans und des Sauerstoffs in den Titanoxiden um Größenordnungen schneller ist als die Diffusionsprozesse im Aluminiumoxid (Tab. 7). Wie der Tabelle 7 zu entnehmen ist, liegen die Titan- und Sauerstoffdiffusionskoeffizienten im TiO_2 in der gleichen Größenordnung wie die Metalldiffusionskoeffizienten in der Legierung. Die glatte Phasengrenze Knoten-Legierung läßt jedoch auf eine Geschwindigkeitskontrolle der Titan- und Sauerstoffdiffusion im Oxid schließen. Die Sauerstoffkonzentration an der Phasengrenze ist immer so hoch, daß mindestens TiO gebildet werden kann. Die Sauerstofflöslichkeit in der Legierung ist jedoch für die Bildung innerer Oxide zu klein. Diese Diffusionsbedingungen führen zur Destabilisierung einer planaren Phasengrenze Oxid-Metall. Es wird bevorzugt an den Stellen Oxid gebildet, an denen die Diffusionswege für das Metall möglichst

kurz sind. Am Boden einer kleinen Vertiefung der sonst ebenen Metalloberfläche besteht somit eine leicht erhöhte Legierungsaktivität von Al und Ti, die zur bevorzugten Oxidbildung dort führt. Die Vertiefung wird dabei vergrößert, nach langen Zeiten kann sie tief in das Legierungsinnere hineinreichen /203/. Da die Diffusion von Titan in Eisen geringfügig schneller als die von Aluminium ist, werden an diesen Stellen zunächst Titanoxide gebildet, wenn die Aluminiumaktivität in der Legierung durch Verarmungsprozesse unter die Aktivität des Titans in der Legierung abgesunken ist. Das gebildete Oxid wirkt jedoch als Diffusionsbarriere für das weitere Eindringen von Sauerstoff. Die Aluminiumverarmung an diesen Stellen wird allmählich abgebaut. Schließlich bilden sich an der Phasengrenze Knoten-Legierung Aluminiumoxidkeime, die mit der Zeit zusammenwachsen und das weitere Knotenwachstum stoppen. Die Knoten entstehen offenbar noch nicht in der Anfangsphase der Oxidation, da die Rutilbildung statistisch und unabhängig von der Kornorientierung des Metalls erfolgt. Aufgrund der starken Korngrenzenanreicherung von Titan als Karbid oder Karbosulfid und der schnelleren Diffusion an Metallkorngrenzen wäre bei Keimbildung zu Beginn der Oxidation eine TiO_2-Anreicherung an den Metallkorngrenzen zu erwarten gewesen. Die Aluminiumoxidschichtdicke ist nach einigen Stunden ebenfalls auf allen Körnern gleich, an den Korngrenzen ist auf den titanreichen Materialien ebenfalls keine Änderung zu erkennen. Im Anfangsstadium der Oxidation ist die Keimbildung jedoch stark orientierungsabhängig, wie in den LEED-Experimenten und bei den Kurzzeitoxidationen gezeigt wurde. Offenbar ist nur die Oxidkeimbildung orientierungsabhängig, nicht das Schichtwachstum. Die Röntgenaufnahmen von Proben, die über längere Zeit oxidiert

wurden, zeigten kein orientiertes Wachstum mehr, offenbar erfolgt die Entwicklung der Oxidschicht nach dem Stranski-Krastanov Mechanismus. Zunächst beobachtet man epitaktische Keimbildung, später dann Wachstum ohne Vorzugsorientierung (Kap. 2.4.4.).
Werden die Proben im Reaktionsgemisch aufgeheizt, so entsteht ebenfalls zunächst die Oxikarbidschicht, in der Folge sind aber auch Rutil und Spinelle stabil. Die Spinelle tragen jedoch bei einem Sauerstoffpartialdruck von $10^{-19,1}$ bar nicht nennenswert zu den Massenzunahmen bei. Es soll sich daher auf die beiden Hauptphasen Al_2O_3 und TiO_2 beschränkt werden. Die Vorgänge bei der Entwicklung der Oxidschicht sind für diese Bedingungen in der Abbildung 35 schematisch dargestellt. Auf der Titanoxikarbidschicht bildet sich epitaktisch θ-Aluminiumoxid, welches unter den Reaktionsbedingungen rasch in Korund umgewandelt wird. Die Keimdichte ist gegenüber dem Aufheizen in Wasserstoff reduziert. Die entstehenden Kristallite sind wesentlich größer. In Abhängigkeit von der Legierungsaktivität entsteht ein entsprechender Anteil an Rutil, möglicherweise auch durch die Oxidation von Karbiden, wobei der Rutil nach innen in die Legierung und nach außen wächst. Das rasche Oxidwachstum führt zu einer Titanverarmung in der Umgebung und zu einer Diffusionsbarriere für das Eindringen von Sauerstoff. An der Phasengrenze Titanoxid-Metall bildet sich nun Aluminiumoxid, welches das Titanoxid unterwächst. Der Wachstum des Knotens kommt daraufhin zum Stillstand. Die Knötchenbildung läßt sich demnach in drei Phasen unterteilen. Als erstes erfolgt die Keimbildung, die abhängig von der Versuchsführung unterschiedlich sein kann. Die Keimbildung kann in der Anfangsphase der Oxidation erfolgen oder später nach der Entstehung von Defekten in der Schicht durch Rekristallisation,

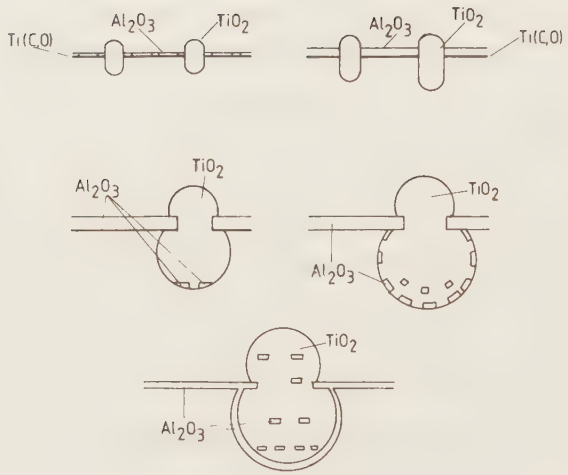


Abb. 35: Schematische Darstellung der verschiedenen Stadien der Titanoxidknotenbildung auf Fe-Al-Ti-Legierungen.
a) Oxidkeimbildung von Al_2O_3 und TiO_2 in den Frühstadien der Oxidation. Aluminiumoxid wächst epitaktisch auf einer Ti(C,O)-Schicht auf.
b) Schichtwachstum von Aluminiumoxid, vorwiegend nach außen, und Titanoxidwachstum nach innen und außen
c) Ausheilungsphase, Koaleszenz ausgeschiedener Aluminiumoxidpartikel, Ende des Titanoxidwachstums.

Porenkondensation an der Phasengrenze Oxid-Metall oder wegen Wachstumsspannungen in der Oxidschicht. Die Knotenbildung erfolgt dadurch, daß eine an Aluminium verarmte Legierungsoberfläche dem Angriff des korrosiven Gases ausgesetzt wird. In der zweiten Phase erfolgt das Knötchenwachstum, bis die Konzentration an Titan so weit abgesunken ist, daß sich das thermodynamisch stabilere Aluminiumoxid bildet. Während des Wachstumsprozesses wird schon Aluminiumoxid in die Knötchen eingebaut, zum Teil kommt es zur Bildung von Mischphasen. Mit dem Unterwachsen durch Aluminiumoxid beginnt die Ausheilungsphase. Nach der Bildung einer geschlossenen Aluminiumoxidschicht unter dem Knoten erfolgt praktisch kein Wachstum mehr.

Der Effekt eines Zusatzes von 0,05 % Cer auf das Oxidationsverhalten der Legierung Fe-6Al-0,5Ti zeigt sich in der Abbildung 36. Die Cerzusatz bewirkte eine Verringerung der Massenzunahme um einen Faktor drei, hatte aber keinen beobachtbaren Einfluß auf das TiO_2-Wachstum. Die verringerten Massenzunahmen in austenitischen Legierungen werden ebenfalls in der Abbildung 36 deutlich. Die langsamere Diffusion von Titan im kubisch flächenzentrierten Gitter der Legierung Fe-32Ni-6Al-0,5Ti führte zur Ausbildung einer deckenden kompakten Aluminiumoxidschicht mit gegenüber der entsprechenden ferritischen Legierung verringerten Massenzunahme wegen geringerer Rutilbildung. Die TiO_2-Bildung an dieser Legierung erfolgte vorrangig an den Korngrenzen des Materials (Abb. 37). Ein Yttriumzusatz von 0,03 % bewirkte eine erhöhte Massenzunahme bei der Oxidation. Das Wachstum erfolgte nahezu linear nach einer Anfangsperiode von ca 30 h. Auf dieser Legierung bildete sich keine deckende Oxidschicht aus. Das Yttrium reicherte sich an den intermetallischen Ausscheidungen

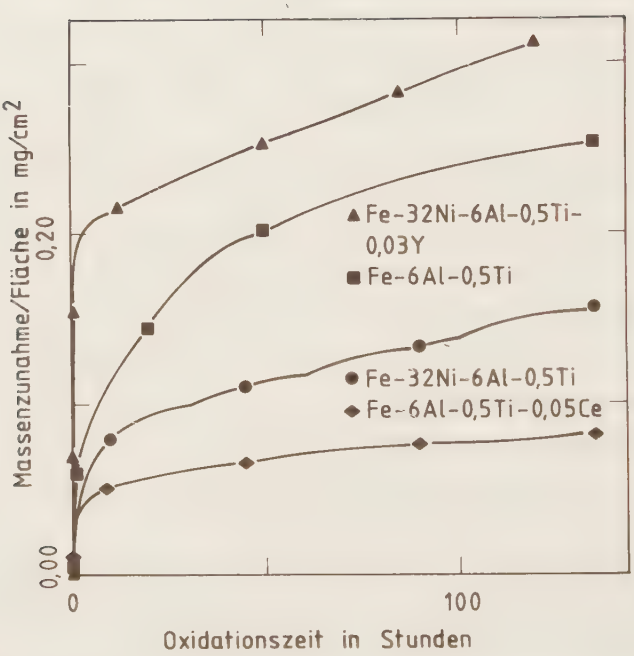


Abb. 36: Vergleich der Massenzunahmen auf ferritischen und austenitischen Legierungen mit und ohne kleine Zusätze an Ce oder Y. (Bedingungen wie bei Abb. 34) Oxidationszeit 143 h

(Ni_3Al) an den Korngrenzen des Materials an. Dort erfolgte ein starker oxidativer Angriff unter der Bildung von Al_2O_3. Der metallografische Querschliff der Abbildung 38 zeigt die intermetallischen Ausscheidungen an den Korngrenzen und die interkristalline Oxidbildung (dunkel). An der Probenoberfläche ist eine an Aluminium verarmte Zone sichtbar. Dort erfolgte auf einer Tiefe von 20 - 30 µm keine Bildung der intermetallischer Phase Ni_3Al mehr. Dieses Beispiel zeigt, daß der Zusatz eines sauerstoffaffinen Elementes wie Y auch negative Auswirkungen auf das Oxidationsverhalten haben kann. Es wird angenommen, daß Yttrium die Keimbildung von Aluminiumoxid verbessert und den Kationentransport durch den Korund als isoelektronischer Donor beschleunigt /204/. Yttrium wird häufig als Zusatz zu Fe-Cr-Al und Ni-Cr-Al und anderen Hochtemperaturlegierungen verwendet /140, 143, 205/.

Die gravimetrischen Meßkurven zeigten starke Abweichungen vom parabolischen Verlauf, der bei einem durch Gitterdiffusion kontrolliertem Oxidwachstum zu erwarten ist. Die Abweichungen konnten qualitativ durch Poren- und Rißbildung in der Schicht und durch das rasche Wachstum von titanreichen Phasen, das nach kurzer Zeit zum Stillstand kommt, erklärt werden. Die Keimbildung der Titanoxide konnte in Abhängigkeit von den Anfangsbedingungen des Versuches auf verschiedene Weisen erfolgen. Das Aufheizen im Reaktionsgemisch bewirkte die Knotenbildung in der Anfangsphase der Oxidation. Das Aufheizen in getrocknetem Wasserstoff führte zur Knotenbildung nach einer Inkubationszeit, die durch die Defektbildungen in der Oxidschicht wie Abplatzen und Poren- und Hohlraumbildungen bestimmt wurde. Die Poren entstanden bei der

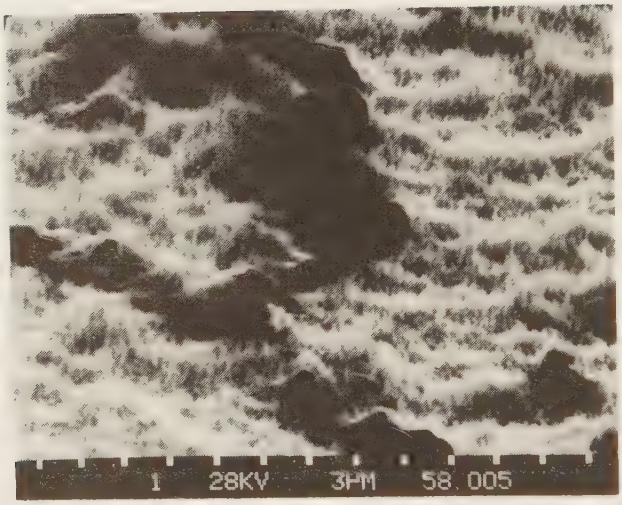


Abb. 37: REM-Aufnahme der Oxidoberfläche auf dem Material Fe-32Ni-6Al-0,5Ti (Oxidationsbedingungen wie bei Abb. 34)

Abb. 38: REM-Aufnahme eines metallografischen Querschliffes der Legierung Fe-32Ni-6Al-0,5Ti-0,03Y mit sichtbarer Korngrenzenoxidation und Aluminiumverarmung an der Probenoberfläche. (Rückstreuelektronenbild, Bedingungen wie bei Abb. 34)

Phasentransformation des Aluminiumoxides, die Risse wegen Spannungen in der Oxidschicht und die Hohlräume durch Leerstellenkondensation an der Phasengrenze Oxid-Metall. Das Ausheilen der Poren und das schnelle Wachstum von titanreichen Oxiden bewirkt eine erhöhte Sauerstoffaufnahme der Probe und damit eine stärkere Massenzunahme. Die Poren werden dabei fortschreitend mit Oxid aufgefüllt und der Widerstand der Diffusion durch die Poren, bzw durch die Oxidschicht am Fuß der Poren, erhöht sich. Ähnlich verhält es sich während des Unterwachsens des Knotens mit Aluminiumoxid. Auch hier wird mit der Zeit der Diffusionswiderstand größer. Neben den mit der Zeit abnehmenden Prozessen erfolgt das Schichtwachstum nach dem parabolischen Zeitgesetz.

Die gravimetrische Kurve läßt sich demnach durch einen parabolischen Wachstumsprozeß beschreiben, der von einem weiteren im Laufe der Zeit abnehmenden, nämlich der Diffusion über schnelle Wege, überlagert ist. Bei dominierender Korngrenzendiffusion sollte eine Abweichung vom parabolischen Zeitverhalten durch Kornwachstumsprozesse beobachtet werden (Gleichung (65), (68), (69)). Aluminiumoxidschichten weisen im allgemeinen ein parabolisches bis kubisches Kornwachstum auf /206, 207/. Auf den untersuchten Legierungen konnte jedoch keine Abhängigkeit von der Oxidkorngröße beobachtet werden. Das Korn war immer sehr fein. Offenbar laufen Kornwachstumsprozesse im Anfangsstadium der Oxidation sehr rasch ab und liefern dann keinen Beitrag mehr. Eine andere Erklärung ist, daß nur Volumendiffusion das Schichtwachstum bestimmt. Die Diffusion wird weitgehend durch die Konzentration des vierwertigen Titankations bestimmt. Titan reichert sich an den Korngrenzen des Aluminiumoxides mit einem Faktor von 5 - 7 an /117/. Nach Gleichung (17) bewirkt die erhöhte Ti^{4+}-

Konzentration in diesem Bereich eine höhere Aluminiumleerstellenkonzentration. Bei sehr kleinem Korundkorn wird das Volumen der Anreicherungsrandschicht mit Titan groß gegenüber dem Kornvolumen und bei Korngrößen kleiner als 1 µm wird makroskopisch das Verhalten einer Gitterdiffusion beobachtet /208/. Bei sehr kleinem Korn und starker Korngrenzenanreicherung von Titan ist demnach auch keine Korngrößenabhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten zu erwarten. Die Korngrenzenanreicherung beginnt bei TiO_2-Konzentrationen von 500 ppm /208/ und steigt mit abnehmender Korngröße an.

Ein möglicher Ansatz zu einer halbquantitativen Beschreibung der gravimetrischen Versuchsergebnisse ist ein einfaches kinetischen Modell von Smeltzer et al. /119/ (Kap. 2.4.6.). Der Ansatz diente ursprünglich zur Beschreibung des Oxidwachstums von Ti, Zr und Hf und wurde auf das System Fe-Al-Ti übertragen.

Zur Beschreibung der in dieser Arbeit beobachteten Oxidationskinetik nach dem kinetischen Modell von Smeltzer et al. wurde von folgenden Annahmen ausgegangen: Das Wachstum der Aluminiumoxidschicht erfolgt sowohl durch Kationen- als auch durch Anionendiffusion.

Das Korundwachstum erfolgt in der Anfangsphase der Oxidation durch die Titanoxikarbidschicht und die Titandotierung des Aluminiumoxides katalysiert in der Anfangsphase der Oxidation und ist schnell beendet, wobei ein feinkörniges, gut haftendes α-Al_2O_3 entsteht.

Eine eventuelle Korngrößenabhängigkeit der Massenzunahme wegen Korngrenzendiffusion von Sauerstoff wird vernachlässigt. Es wurden außer in den Anfangsphasen der Oxidationen keine Korn-

wachstumsreaktionen von Korund beobachtet, das Oxidkorn war immer äußerst fein. Eine Modellrechnung nach Gleichung (65) unter Annahme eines parabolischen oder kubischen Kornwachstums nach Gleichung (68) und (69) lieferte keinen Hinweis auf einen derartigen Beitrag zur Massenzunahme. Die Funktion war zur Beschreibung der Oxidationskinetik nicht geeignet.

Für die Geschwindigkeit des Kurzschlußdiffusionsanteils, also des Anteils, der durch schnelle sich selbst blockierende Diffusionsprozeße beschrieben wird, wird angenommen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Zahl der noch freien Diffusionswege proportional ist /209/. Dies entspricht einem kinetischen Ansatz erster Ordnung, die Zahl der freien Diffusionswege nimmt exponentiell ab. Für den Anteilfaktor f erhält man die Zeitabhängigkeit nach Gleichung (64), was eingesetzt die Gleichung (74) in einer einfacheren Formulierung durch Zusammenfassung der Konstanten in der Gleichung (65) für die Massenzunahmen ergibt:

$$(\Delta m)^2 = k_p\, t + b\,(1 - \exp(-k_1 t)) \qquad (74)$$

b Konstante

k_1 Geschwindigkeitskonstante des Blockierungsprozesses

Die Konstante b entspricht der maximalen Massenzunahme durch Kurzschlußdiffusionsprozesse, sie ist abhängig von der Anfangszahl der Kurzschlußdiffusionswege und dem Verhältnis des Kurzschlußdiffusionskoeffizienten und des Diffusionskoeffizienten durch das Gitter. Die Geschwindigkeitskonstante k_1 ist ein Maß für die Abklingdauer des Kurzschlußdiffusionsprozesses. Ist sie

klein, muß über längere Oxidationszeiten mit einem Beitrag gerechnet werden.

Die Bestimmung der Konstanten k_p, b und k_1 erforderte die Lösung eines dreidimensonalen nichtlinearen Optimierungsproblems. Die Lösungen wurden nach der Newton-Raphson-Methode, die bereits bei der Berechnung komplexer Gasgleichgewichte angewendet wurde, berechnet. Weiterhin wurde eine modifizierte Newton-Methode unter Verwendung von kommerzieller Software (IMSL-Library, Programme ZSRCH und ZXMIN) in Kombination mit einer Suchmethode zur Bestimmung der Startwerte benutzt. In einzelnen Fällen wurden die Parameter nach der Nelder-Mead-Methode, einem modifizierten Simplexverfahren, berechnet. Die bei allen Methoden erforderlichen Startparametersätze wurden durch Berechnung von Regressionsgeraden der parabolischen Massenauftragung nach einer Versuchszeit von 100 - 130 h ermittelt. Die Geradensteigung gab die parabolische Zunderkonstante und der Achsenabschnitt den Wert für b an. An einem anderen Punkt der gravimetrischen Kurve konnte dann k_1 abgeschätzt werden. Diese Art der Startparameterbestimmung führte bei der Newton-Raphson-Methode in einer Reihe von Berechnungen zur Divergenz. Bessere Ergebnisse wurden mit dem Programm ZXMIN erzielt, wobei der Startparametersatz innerhalb eines Intervalls durch mehrfache Voriteration ermittelt wurde. Die Lösungen der Gleichung schwankten je nach Methode und Startparametergenauigkeit um 10 - 20 %. Eine typische Kurvenanpassung zeigt die Abbildung 39. Aufgetragen ist das Quadrat der Massenzunahme als Funktion der Oxidationszeit. Die Gerade gibt den parabolischen Wachstumsanteil an, die gestrichelte Kurve den Anteil der Massenzunahme aufgrund von Kurzschlußdiffusion. Die durchgezogene Linie ist die Summe aus beiden Anteilen. Die Kurvenanpassung ist gut.

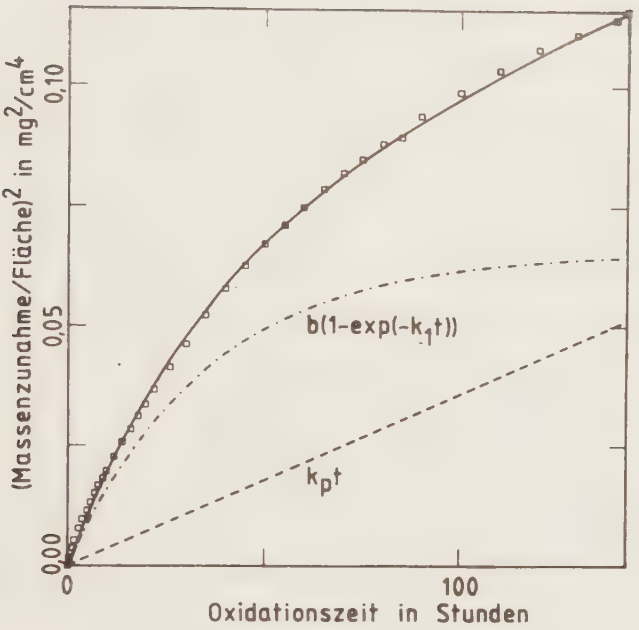


Abb. 39: Parabolische Auftragung der Massenzuwachskurve von Fe-6Al-1,5Ti bei einer Oxidationstemperatur von 1273 K und einem Sauerstoffpartialdruck von $10^{-19,1}$ bar. Die durchgezogene Linie zeigt den angepaßten Kurvenverlauf des kinetischen Modells, die anderen die Beiträge des parabolischen und nicht-parabolischen Anteils

Dies gilt jedoch nur, wenn keine Anstiege der Oxidationsgeschwindigkeiten nach einer gewissen Zeit zu beobachten sind, die durch Abplatzen oder verzögerter Porenbildung und Rutilwachstum verursacht werden. Auch das Breakaway-Verhalten der Legierung Fe-6Al-0,2Ti kann nicht wiedergegeben werden. Die Anpassungen auf den Legierungen Fe-6Al und Fe-6Al-0,2Ti und zum Teil auch bei Fe-6Al-0,5Ti sind daher ungenauer, erlauben aber eine Abschätzung der Konstanten. Die rechnerisch bestimmten Konstanten der gravimetrischen Versuche bei 1273 K und einem Sauerstoffdruck von $10^{-19,1}$ bar sind in der Tabelle 8 wiedergegeben.

Die Abhängigkeiten der Konstanten sind in der Abbildung 40 a - c dargestellt. Man erkennt, daß die parabolische Zunderkonstante bei einem Legierungsgehalt von 0,1 % Ti den kleinsten Wert für alle Legierungen besitzt. Der Beitrag der Kurzschlußdiffusion ist ebenfalls sehr gering. Die Kurzschlußdiffusion nimmt auch sehr rasch ab, wie der hohe k_1-Wert zeigt. Der k_p-Wert bei 0,2 % Ti ist sehr viel höher, die Ursache ist das Breakaway-Verhalten

Tabelle 8: Berechnete Modellparameter in Abhängigkeit von der Titankonzentration in der Legierung

Legierung	k_p $g^2\ cm^{-4}\ s^{-1}$	b $g^2\ cm^{-4}$	k_1 s^{-1}
Fe-6Al	$1,2 \cdot 10^{-13}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$8,4 \cdot 10^{-5}$
Fe-6Al-0,1Ti	$7.3 \cdot 10^{-15}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$8,5 \cdot 10^{-5}$
Fe-6Al-0,2Ti	$1,1 \cdot 10^{-13}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$
Fe-6Al-0,5Ti	$5,4 \cdot 10^{-14}$	$3,8 \cdot 10^{-8}$	$9,3 \cdot 10^{-6}$
Fe-6Al-0,5Ti-0,05Ce	$8,3 \cdot 10^{-15}$	$2,9 \cdot 10^{-9}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$
Fe-6Al-1Ti	$1,2 \cdot 10^{-13}$	$5,5 \cdot 10^{-8}$	$9,1 \cdot 10^{-6}$
Fe-6Al-1,5Ti	$1,1 \cdot 10^{-13}$	$6,0 \cdot 10^{-8}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$
Fe-6Al-2Ti	$1,0 \cdot 10^{-13}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	$8,9 \cdot 10^{-6}$

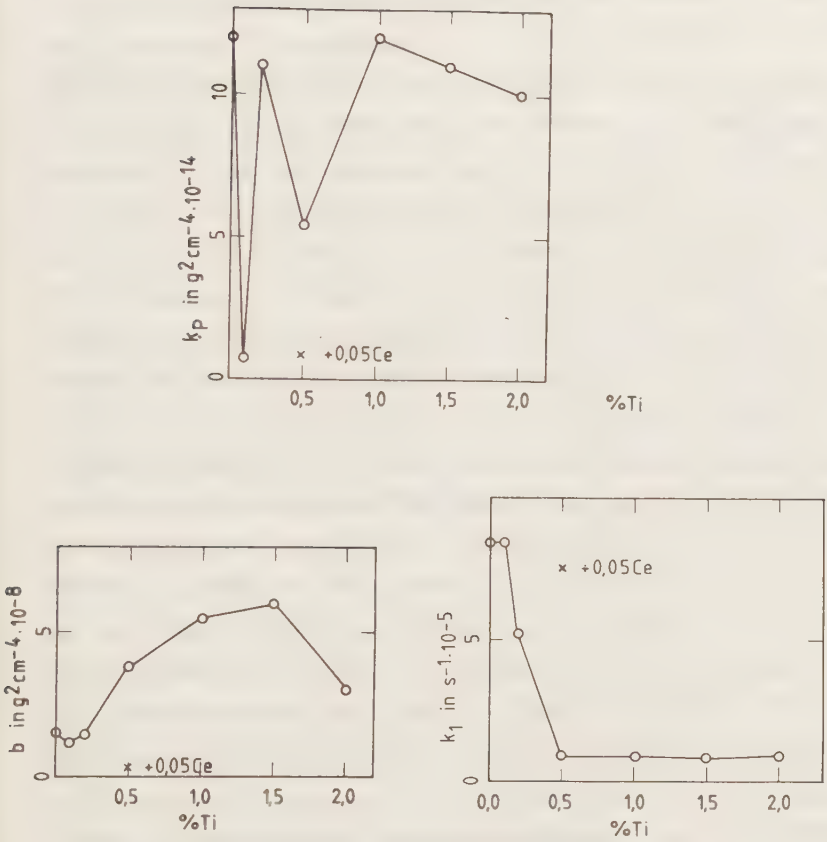


Abb. 40: Abhängigkeit der Modellparameter vom Titangehalt der Legierungen a) für k_p, b) für b und c) für k_1

dieser Legierung. Der b- und k_1-Wert können ebenfalls nicht als signifikant angesehen werden, da die Modellvoraussetzungen einer kompakten deckenden Schicht nicht erfüllt sind. Mit steigender Titankonzentration steigt der k_p-Wert bis zum Wert der binären Legierung an, bei höheren Titankonzentrationen als 1 % ändert er sich nicht mehr signifikant, die Abnahme liegt im Bereich des Fehlerintervalls. Die Zunahme der Zunderkonstanten ist auf zunehmende Dotierung des Al_2O_3 mit Ti zurückzuführen. Oberhalb von 1 % Ti wirkt sich die Ausbildung einer zweiten, titanreichen Schicht wachstumshemmend aus, die Zunderkonstante ändert sich daher nicht mehr nennenswert. Es handelt sich hier um eine mittlere Konstante, sie wird durch die Diffusionsprozesse in beiden Schichten bestimmt. Der Anteil an Kurzschlußdiffusion nimmt mit steigendem Titangehalt der Legierung zu. Offenbar ist er parallel zur Bildung von Titanoxidknoten zu sehen. Die zunehmende Ausbildung einer zweiten Schicht, die bereits das Knotenwachstum hemmte und die Abnahme der Knotenbedeckung der Oberfläche verursachte, reduziert offensichtlich auch die Zahl der Kurzschlußdiffusionswege. Die Abklingkonstante k_1 ist oberhalb von 0,5 % Ti praktisch unabhängig vom Titangehalt der Legierung. Der kleine Wert sorgt jedoch für eine langsame Abnahme des Wachstumsbeitrages über Kurzschlußdiffusionswege. Der Zusatz von 0,05 % Cer zur Legierung Fe-6Al-0,5Ti übte einen starken Effekt auf alle drei Konstanten aus. Die parabolische Zunderkonstante wurde sehr viel kleiner. Cer behindert daher möglicherweise die Volumendiffusion durch die Schicht. Der Beitrag der Kurzschlußdiffusion wird ebenfalls kleiner und nimmt sehr rasch ab. Der Zusatz von Cer sollte damit schnell zu einem parabolischen und langsamen Schichtwachstum führen.

4.5.2. Abhängigkeit von der Oxidationstemperatur

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Oxidationskinetik wurden gravimetrische Versuche bei $10^{-18,7}$ bar bei Temperaturen von 1223, 1273, 1298 und 1323 K mit der Legierung Fe-6Al-1,5Ti durchgeführt. Die Massenzunahmekurven zeigt Abb. 41. Das Oxidwachstum erfolgt wiederum langsamer als parabolisch, mit steigender Temperatur nimmt die Oxidationsgeschwindigkeit zu. Die Massenzunahmen sind durch das gleichzeitige Wachstum von Rutil und Korund bestimmt, wobei der TiO_2-Anteil an der Oxidschicht mit steigender Versuchstemperatur wächst. Die relative Bedeckung der Legierungsoberfläche mit Rutil neben Korund als Funktion der Temperatur konnte anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ermittelt werden. Die Abb. 42 gibt die relative Oberflächenbedeckung von Fe-6Al-1,5Ti mit TiO_2 als Funktion der Temperatur wieder. Der Rutilanteil auf der Oberfläche nimmt in guter Näherung linear mit steigender Temperatur zu, also geringer als für einen thermisch aktivierten Prozeß zu erwarten wäre. Die Erklärung ist in der stärkeren relativen Zunahme der Aluminiumdiffusion im Korund mit der Temperatur gegenüber der Titandiffusion im Rutil zu suchen, die Knotenbildung wird mit steigender Temperatur zunehmend behindert. Die Anzahl der Knoten nimmt mit der Temperatur ab, ihre Größe jedoch zu. Die Ursache ist in den gegenüber Titan höheren Aktivivierungsenergien der Aluminiumdiffusion zu suchen, die im untersuchten Temperaturbereich eine stärkere Änderung des Diffusionskoeffizienten bewirken. Nach dem kinetischen Modell unter Berücksichtigung von Kurzschlußdiffusionswegen wurden die Werte der Tabelle 9 berechnet. Die erhaltenen Werte sind mit Fehlern von ca 20% behaftet. Mit den parabo-

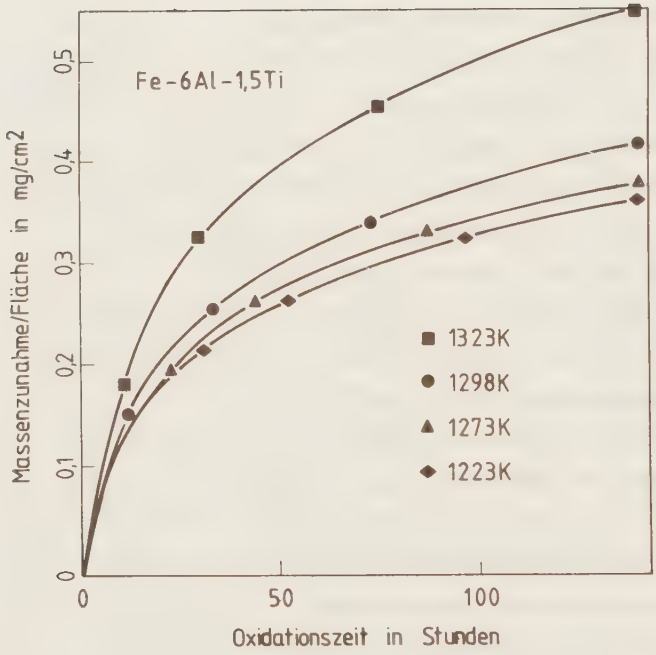


Abb. 41: Temperaturabhängigkeit der Massenzunahme auf der Legierung Fe-6Al-1,5Ti bei einem Sauerstoffpartialdruck von $10^{-18,7}$ bar

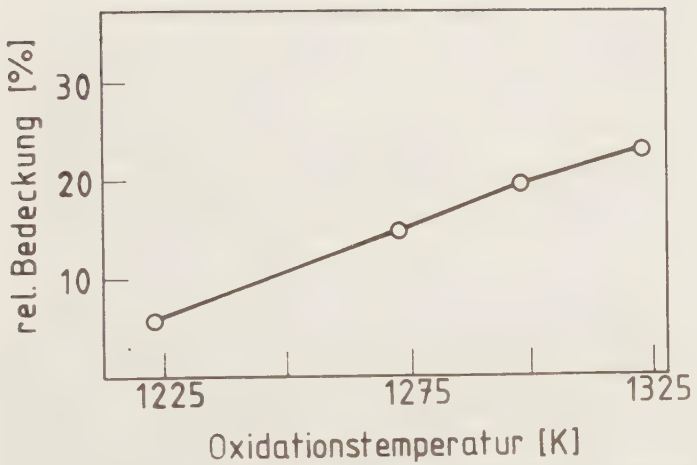


Abb. 42: Temperaturabhängigkeit der Knotenbildung auf der Legierung Fe-6Al-1,5Ti (Bedingungen wie bei Abb. 41)

lischen Zunderkonstanten läßt sich jedoch die Aktivierungsenergie des parabolischen Anteils abschätzen. Sie errechnet sich zu 344 kJ/mol, wenn der Wert für 1223 K nicht berücksichtigt wird. Die Aktivierungsenergie stimmt befriedigend mit Literaturwerten anderer Autoren überein, die je nach den Versuchsbedingungen als Aktivierungsenergien für die Korngrenzendiffusion von Sauerstoffionen und die Diffusion von Aluminiumionen in dotiertem Korund interpretiert wurden /10, 139, 140, 142, 155, 210/. Bei 1223 K erfolgt die parabolische Oxidation schneller, da die Phasentransformation zu Korund hier langsamer verläuft und das Wachstum von Übergangsaluminiumoxiden rascher abläuft. So wurde die Aktivierungsenergie des Wachstums von γ-Al_2O_3 bei Temperaturen um 800 K zu 226 kJ/mol und kleiner bestimmt /211/. Die Massenzunahme über Kurzschlußdiffusionswege ist in der Transformationsmatrix

Tabelle 9: Berechnete Modellparameter in Abhängigkeit von der Oxidationstemperatur

T	k_p	b	k_1
K	$g^2\ cm^{-4}\ s^{-1}$	$g^2\ cm^{-4}$	s^{-1}
1223	$1{,}1 \cdot 10^{-13}$	$7{,}6 \cdot 10^{-8}$	$5{,}6 \cdot 10^{-6}$
1273	$5{,}0 \cdot 10^{-14}$	$1{,}4 \cdot 10^{-7}$	$3{,}4 \cdot 10^{-6}$
1298	$1{,}2 \cdot 10^{-13}$	$1{,}2 \cdot 10^{-7}$	$4{,}7 \cdot 10^{-6}$
1323	$1{,}7 \cdot 10^{-13}$	$2{,}4 \cdot 10^{-7}$	$4{,}0 \cdot 10^{-6}$

etwas kleiner als im Korund, der hohe Wert von k_1 deutet auf ein rasches Abklingen des Kurzschlußbeitrages hin. Mit steigender Temperatur erfolgt hauptsächlich Wachstum von Korund, der Kurzschlußdiffusionsbeitrag steigt geringfügig an, klingt jedoch schon bald ab, so daß mit steigenden Temperaturen der Kurvenverlauf dem parabolischen Wachstumsgesetz folgt.

4.5.3. Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck

Die Abhängigkeit der Oxidationskinetik vom Sauerstoffpartialdruck wurde bei 1273 K für die Legierungen Fe-6Al, Fe-6Al-0,2Ti, Fe-6Al-0,5Ti und Fe-6Al-1,5Ti untersucht. Die Sauerstoffpartialdrücke wurden während der Versuche durch Messungen der Wasserpartialdrücke in der Gasatmosphäre kontrolliert. Die Sauerstoffpartialdrücke konnten auf 0,1 Dekaden genau reproduziert werden. Die Reproduzierbarkeiten der gravimetrischen Messungen waren ebenfalls gut. Die Massenzunahmen als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes für Fe-6Al zeigt Abb. 43. Mit steigendem Sauerstoffdruck von 10^{-22} auf $10^{-20{,}7}$ bar nimmt die Oxidatonsgeschwindigkeit zunächst leicht ab, um dann mit dem Druck anzusteigen.

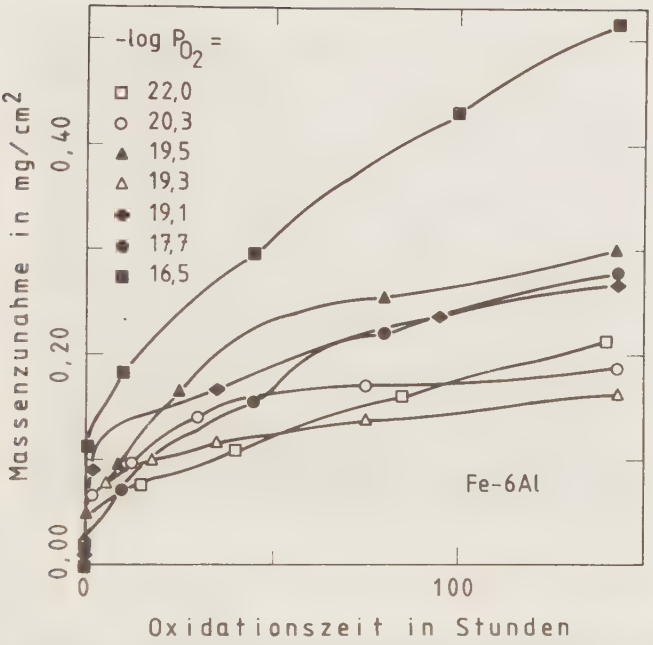


Abb. 43: Abhängigkeit der Massenzunahme bei der Oxidation vom Sauerstoffpartialdruck für die Legierung Fe-6Al bei 1273 K

Wie röntgenografische Untersuchungen zeigten, kommt das Minimum der Wachstumsgeschwindigkeit dadurch zustande, daß die Phasentransformation von θ- zu α-Al_2O_3 bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck (< 10^{-22} bar) kinetisch gehemmt ist. Die θ-Modifikation weist eine höhere Fehlordnung als Korund auf, und das Wachstum von θ-Al_2O_3 ist schneller als das von Korund /212/. Das schnelle Oxidwachstum bei $10^{-16,5}$ bar ist möglicherweise auf $FeAl_2O_4$-Bildung zurückzuführen. Bei einigen Kurven ist nach mehreren Stunden Oxidation eine Zunahme der Oxidationsgeschwindigkeit zu beobachten, die sich durch das Abplatzen des Oxids vom metallischen Substrat aufgrund von Wachstumsspannungen erklären läßt. Mit zunehmenden Sauerstoffdrücken nähert sich die Kinetik einem parabolischen Wachstumsgesetz an. Die Reaktionsgeschwindigkeiten nehmen mit steigendem Druck zu. Die Ursache liegt im zusätzlichen Einbau von Eisenionen in das Aluminiumoxid, da durch den steigenden Sauerstoffdruck das thermodynamische Gleichgewicht von metallischem Eisen auf die Seite von Eisenoxid (Wüstit) verschoben wird. Der Wüstit wird nach Gleichung (16) unter Bildung von Sauerstoffleerstellen im Korund eingebaut. Die Partialdruckabhängigkeit der Oberflächenmorphologie der Oxidschichten wird in den Abbildungen 44 - 46 gezeigt. Bei sehr niedrigen Sauerstoffpartialdrücken ($10^{-22,3}$ bar, Abb. 44) besteht die Deckschicht aus feinkristallinem θ-Al_2O_3 von nadeliger Struktur. Die Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes auf $10^{-21,3}$ bar bewirkt die Ausbildung einer porösen Schicht globulärem Korunds mit ausgeprägtem Whiskerwachstum (Abb. 45). Weitere Partialdruckerhöhungen bis auf $10^{-18,2}$ bar und mehr bewirken eine Abnahme der Porosität, die Schichthaftung wird jedoch zunehmend schlechter (Abb. 46). Die Abbildung 46 zeigt die typische Ober-

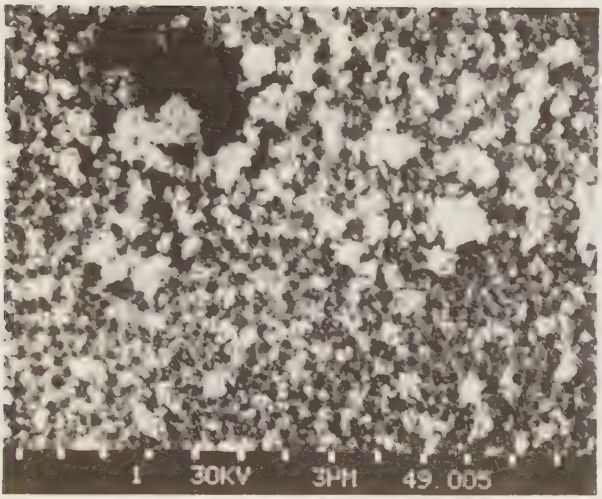


Abb. 44: REM-Aufnahme der Oxidoberfläche auf Fe-6Al nach Oxidation bei einem Sauerstoffpartialdruck von $10^{-22,3}$ bar

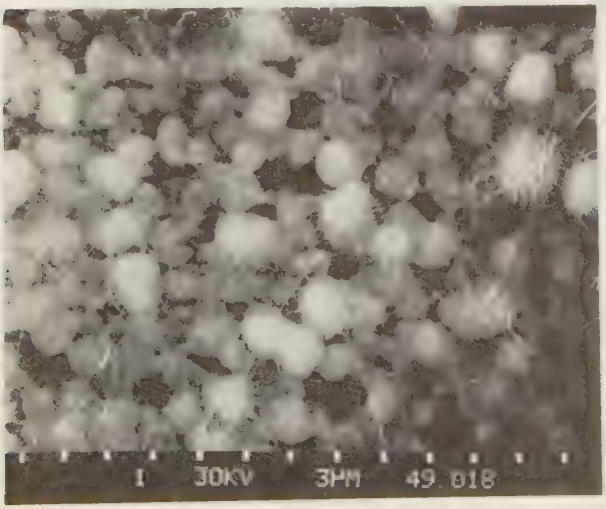


Abb. 45: REM-Aufnahme der Oxidoberfläche auf Fe-6Al nach Oxidation bei einem Sauerstoffpartialdruck von $10^{-21,3}$ bar

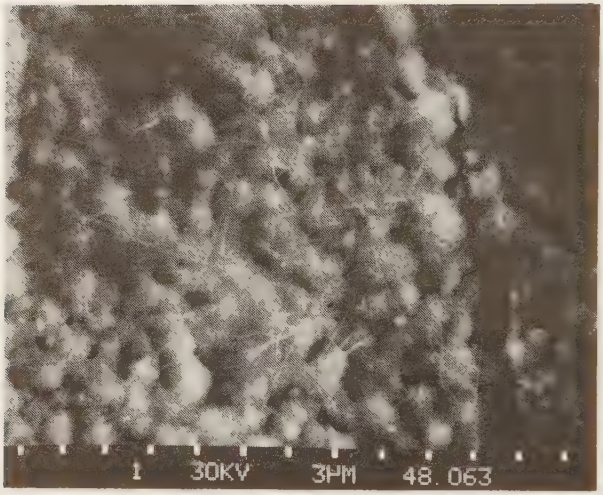


Abb. 46: REM-Aufnahme der Oxidoberfläche auf Fe-6Al nach Oxidation bei einem Sauerstoffpartialdruck von $10^{-18,2}$ bar

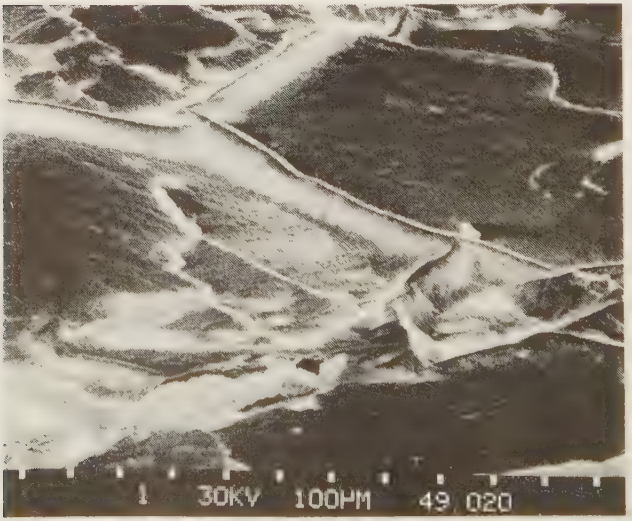


Abb. 47: REM-Aufnahme der Oxidoberfläche auf Fe-6Al nach Oxidation bei einem Sauerstoffpartialdruck von $10^{-21,3}$ bar

flächenmorphologie der Proben nach dem Abkühlen. Die Aluminiumoxidschicht ist rissig und zum Teil abgeplatzt. In der linken unteren Bildecke ist eine freiliegende Legierungskorngrenze sichtbar. Die Korngrenze wirkt angeätzt, was einen Hinweis auf Leerstellenkondensation in diesem Bereich liefert. Die Aufwölbung der Schicht an den Korngrenzen der Legierung zeigt, daß die Oxidhaftung dort besonders schlecht ist.

Die Partialdruckabhängigkeit der Oxidationskinetik bei der Legierung Fe-6Al-0,2Ti ist in der Abbildung 48 dargestellt. Die Oxidationsgeschwindigkeit steigt mit dem Partialdruck von $10^{-23,5}$ bis $10^{-19,7}$ bar leicht an. Bei Drücken von $10^{-19,7}$ bis $10^{-19,1}$ bar nimmt die Oxidationsgeschwindigkeit nach etwa 40 h zu. Die Kinetik verläuft dann schneller als parabolisch. Wie Auslagerungsversuche zeigten, ist in diesem Sauerstoffdruckbereich Rutil stabil. Bei höheren Drücken werden zunehmend Spinelle mit großer Phasenbreite gebildet ($(Fe,Ti)(Al,Ti)_2O_4$). Möglicherweise trägt die TiO_2-Bildung auf der Legierung Fe-6Al-0,2Ti zur Erhöhung der Wachstumsspannungen während des Oxidwachstums bei, so daß es durch fortgesetztes Abplatzen der Deckschicht zur Oxidationsbeschleunigung kommt. Die Abplatzungen werden durch die schwache Ausbildung der Oxikarbidschicht noch erleichtert. Eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes auf $10^{-18,5}$ bar verursacht eine relativ hohe Massenzunahme mit annähernd parabolischer Kinetik. Mit weiterer Erhöhung des Sauerstoffdruckes nimmt die Oxidationsgeschwindigkeit leicht ab.
Eine Modellanpassung war mit den Legierungen Fe-6Al und Fe-6Al-0,2Ti nicht möglich, da die Voraussetzung einer haftenden kompakten Oxidschicht nicht erfüllt war.

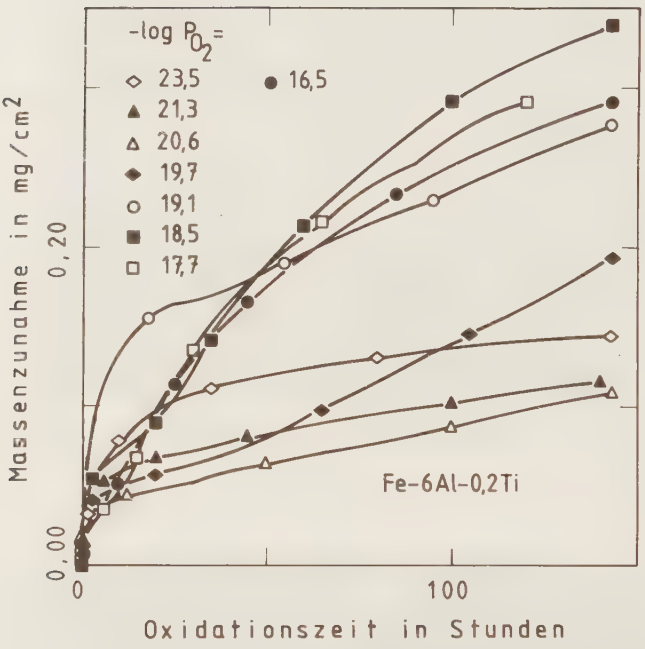


Abb. 48: Abhängigkeit der Massenzunahmen vom Sauerstoffpartialdruck bei der Oxidation für die Legierung Fe-6Al-0,2Ti

Die Massenzuwachskurven als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes für die Legierung Fe-6Al-0,5Ti zeigen die Abbildungen 49a und b. Bei niedrigem Sauerstoffdruck ($10^{-23,5}$ - 10^{-22} bar) verlaufen die Oxidationen relativ langsam. Neben α-Al_2O_3 konnten auch geringe Mengen an θ-Al_2O_3 röntgenografisch nachgewiesen werden. Im Bereich 10^{-21} - $10^{-20,5}$ bar wurde ein Maximum in der Oxidationsgeschwindigkeit beobachtet. Wie Röntgenuntersuchungen zeigten, ist dieses Maximum auf die Bildung von Al- und Ti-reichen Spinellen zurückzuführen, die sich strukturell von Fe_2TiO_4 und Fe_5TiO_8 ableiten. Die Phasenbreiten der Spinelle sind recht groß. Es erfolgt Substitution von Fe durch Ti und von Ti durch Al. Die hohe Fehlordnung der Spinelle beschleunigt die Oxidation. Eine weitere Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes bis auf $10^{-16,5}$ bar führt zur fortgesetzten Abnahme der Massenzuwachsraten, die Abweichungen vom parabolischen Wachstumsgesetz werden größer.

Die Änderungen der Oxidmorphologien in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck nach 143 h Oxidation bei 1273 K zeigen die Abbildungen 50 - 53. Auf dem Foto der Abbildung 50 sind wellenförmige Erhöhungen des feinkristallinen Oxides zu erkennen an denen der Beginn des Wachstums kleiner Nadeln erkennbar ist. Wie metallographische Querschliffe gezeigt hatten (Abb. 33), befindet sich unter den Wellenkämmen eine weitere, titanreiche Oxidphase, die das Wachstum von Aluminiumoxid beschleunigt hatte. Die beiden angrenzenden Oxide bilden offenbar eine Mischphase von Spinellstruktur, die bei diesem Sauerstoffpartialdruck von $10^{-21,9}$ bar noch keinen hohen Anteil an der Oxidphase auf dem Metall besitzt. Bei $10^{-20,7}$ bar Sauerstoffpartialdruck ist der Anteil nadeliger Spinelle schon deutlich größer (Abb. 51). Die etwas feinkörnigere Oxidschicht scheint stellenweise aufgebrochen und

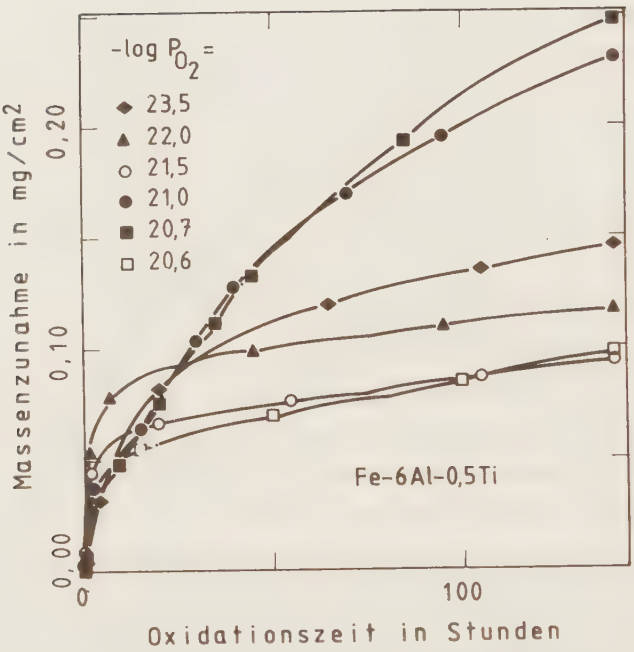


Abb. 49a: Abhängigkeit der Massenzunahmen vom Sauerstoffpartialdruck bei der Oxidation für die Legierung Fe-6Al-0,5Ti

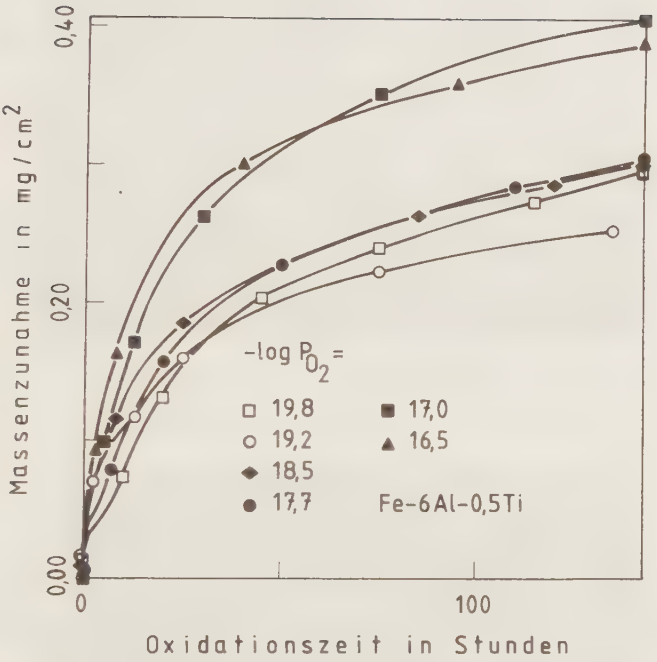


Abb. 49b: Abhängigkeit der Massenzunahmen vom Sauerstoffpartialdruck bei der Oxidation für die Legierung Fe-6Al-0,5Ti

wieder ausgeheilt zu sein (rechte untere Bildecke). Die Abbildung 52 zeigt die Oxidoberfläche nach der Oxidation bei $10^{-18,5}$ bar. In einer feinkörnigen nadeligen Matrix von Aluminiumoxid sind die Rutilknötchen zu erkennen. Die Größenverteilung läßt auf verschiedene Keimbildungszeitpunkte schließen. Die weitere Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks auf 10^{-17} bar führte zum raschen Wachstum von plättchenförmigen und nadeligen Spinellen (Abb. 53). Oberhalb von 10^{-17} bar Sauerstoffpartialdruck ist neben den titanreichen Spinellen auch $FeAl_2O_4$ stabil. Der Spinellanteil auf der Legierungsoberfläche steigt bei Sauerstoffdruckerhöhung auf $10^{-16,3}$ bar weiter an.

Die Abhängigkeit der Massenzunahme vom Sauerstoffpartialdruck bei der Legierung Fe-6Al-0,5Ti-0,05Ce ist in der Abbildung 54 dargestellt. Die Massenzunahmen liegen bei allen Drücken um einen Faktor von zwei bis drei niedriger als auf der Legierung Fe-6Al-0,5Ti. Die höchste Massenzunahme erfolgte bei einem Sauerstoffdruck von $10^{-23,2}$ bar, die niedrigste lag bei $10^{-22,4}$ bar. Die übrigen beiden gravimetrischen Kurven lagen dazwischen, obwohl die Sauerstoffdrücke angestiegen waren. Das Ergebnis stimmt qualitativ mit dem Ergebnis der Versuche auf der Legierung Fe-6Al-0,5Ti überein. Der Cerzusatz ändert offenbar nichts an der Druckabhängigkeit der Oxidationsreaktion.

Die gravimetrischen Kurven der Abbildung 55 geben die Sauerstoffdruckabhängigkeit der Massenzunahmen der Legierung Fe-6Al-1,5Ti wieder. Als allgemeiner Trend läßt sich eine Abnahme der Oxidationsgeschwindigkeit mit dem Sauerstoffdruck beobachten, die Abweichungen vom parabolischen Verhalten sind bei dieser Legierung größer als bei Fe-6Al-0,5Ti.

Die Druckabhängigkeit der Knötchenbildung wurde ebenfalls unter-

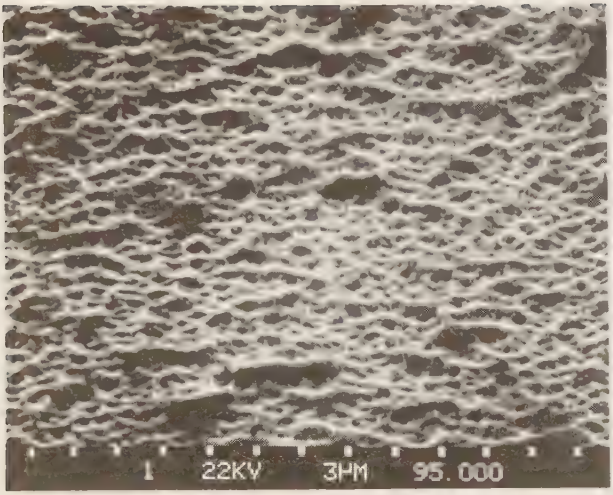


Abb. 50: REM-Aufnahme der Oxidschicht auf Fe-6Al-0,5Ti nach Oxidation bei einem Sauerstoffpartialdruck von $10^{-21,9}$ bar

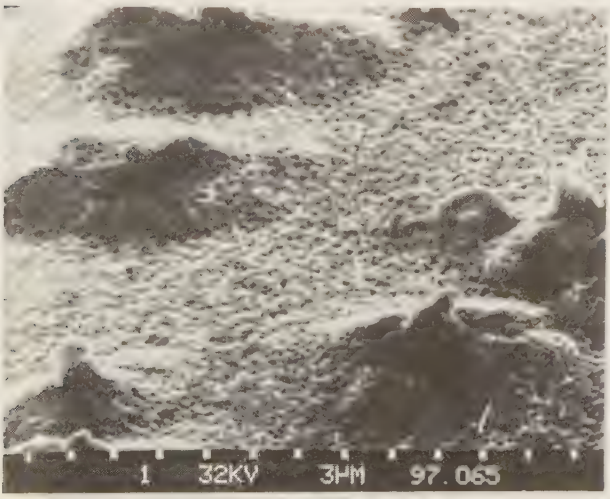


Abb. 51: REM-Aufnahme der Oxidschicht auf Fe-6Al-0,5Ti nach Oxidation bei einem Sauerstoffpartialdruck von $10^{-20,7}$ bar

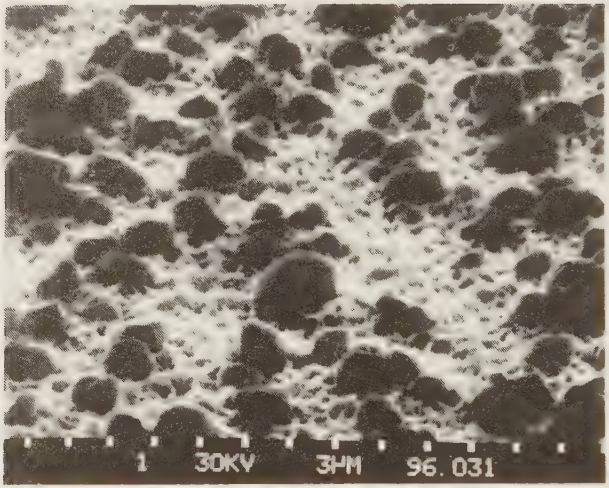


Abb. 52: REM-Aufnahme der Oxidschicht auf Fe-6Al-0,5Ti nach Oxidation bei einem Sauerstoffpartialdruck von $10^{-18,5}$ bar

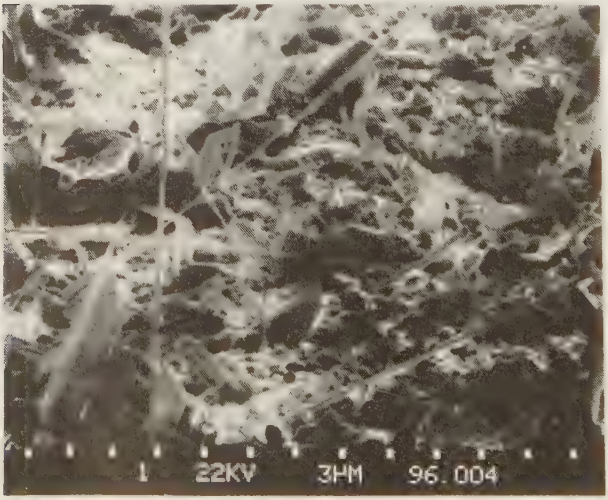


Abb. 53: REM-Aufnahme der Oxidschicht auf Fe-6Al-0,5Ti nach Oxidation bei einem Sauerstoffpartialdruck von $10^{-17,0}$ bar

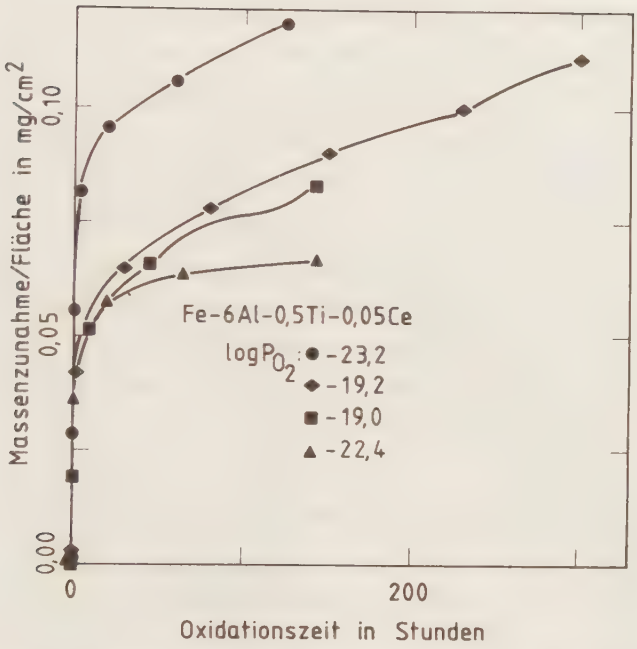


Abb. 54: Abhängigkeit der Massenzunahmen vom Sauerstoffpartialdruck bei der Oxidation für die Legierung Fe-6Al-0,5Ti-0,05Ce

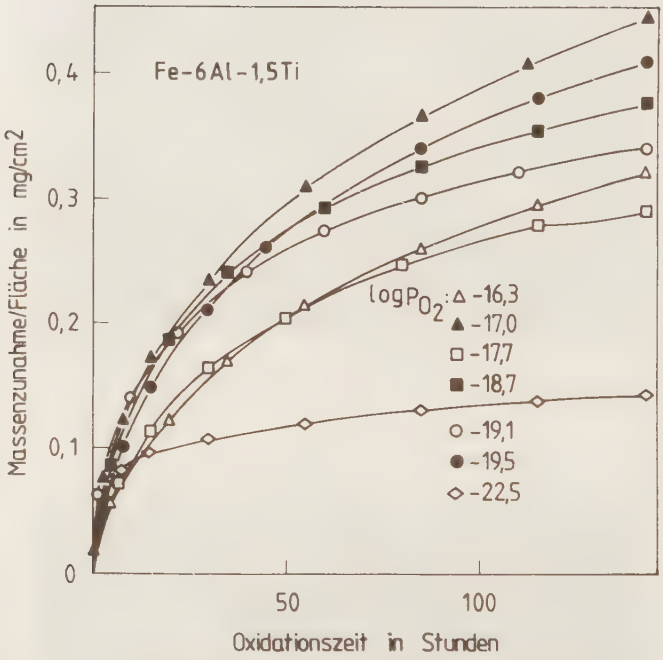


Abb. 55: Abhängigkeit der Massenzunahmen vom Sauerstoffpartialdruck bei der Oxidation für die Legierung Fe-6Al-1,5Ti

sucht. Die Abbildung 56 gibt die Ergebnisse für die Legierungen Fe-6Al-0,2Ti, Fe-6Al-0,5Ti und Fe-6Al-1,5Ti wieder. Die ersten Knoten treten bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-21} bar auf. In diesem Druckbereich handelt es sich jedoch um titanreiche Spinelle. Das Wachstum von Rutil erfolgt mit kleinerer Druckabhängigkeit. Die Oberflächenbedeckung mit Rutil wies bei einem Sauerstoffdruck von $10^{-19,3}$ ein Maximum auf. Bei höherem Druck wachsen zunehmend nadelförmige Spinelle auf der Legierungsoberfläche. Teilweise können aber auch Knotenformen auftreten, wie sich in der starken Zunahme des Bedeckungsgrades bei hohem Druck bei den titanreicheren Legierungen zeigt.

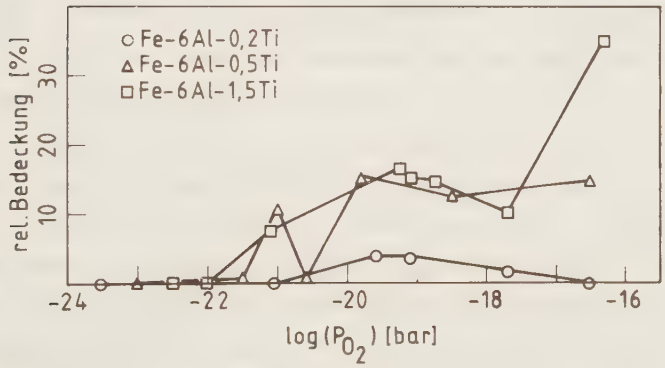


Abb. 56: Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Knotenbildung auf verschiedenen Legierungen bei 1273 K nach Oxidation über 150 h

Ein Vergleich der verschiedenen Legierungen im Sauerstoffpartialdruckbereich von 10^{-21} bis $10^{-16,5}$ bar läßt folgende Trends erkennen:

Die Oxidationsgeschwindigkeit von Fe-6Al nimmt mit steigendem Sauerstoffpartialdruck zu. Der Zusatz von Ti führt zu einer umgekehrten Druckabhängigkeit, die Oxidationsgeschwindigkeit nimmt mit steigendem Titangehalt der Legierung und dem Sauerstoffdruck ab. Die Sauerstoffdruckabhängigkeit von Fe-6Al-0,2Ti ist nur schwach. Legierungsgehalte von mehr als 0,5 % Ti bewirken nur geringe Unterschiede in der Oxidationskinetik. Aufgrund eines höheren Rutilanteils auf Fe-6Al-1,5Ti verläuft die Oxidation schneller als bei Fe-6Al-0,5Ti. Die Sauerstoffdruckabhängigkeit von Fe-6Al-0,2Ti ist nur schwach. Die Ableitung einer Funktion für die Abhängigkeit der Defektkonzentration in Al_2O_3 vom Sauerstoffdruck ist wegen der verschiedenen Oxidphasen im untersuchten Bereich nicht möglich. Die gravimetrischen Kurven, die Abweichungen vom parabolischen Wachstum aufweisen, lassen sich durch eine Linearkombination eines parabolischen und eines exponentiellen Teils darstellen. Die parabolischen Zunderkonstanten liegen bei 10^{-14} bis 10^{-13} $g^2\ cm^{-4}\ s^{-1}$. Da im untersuchten Druckbereich verschiedene Phasen stabil sind, die die Oxidationskinetik in unterschiedlicher Weise beeinflußen, lassen sich für die Modellparameter nur Werte abschätzen. Die erhaltenen Parameterwerte sind in der Tabelle 10 für die Legierungen Fe-6Al-0,5Ti und Fe-6Al-1,5Ti wiedergegeben. Die Abhängigkeiten sind in den Abbildungen 57 a - c dargestellt. Die k_p-Werte der beiden Legierungen nehmen zunächst mit steigendem Sauerstoffpartialdruck zu und erreichen bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-21} bar ihren Maximalwert. Hier erfolgt rasches Spinellwachstum. Das Material

Tabelle 10: Berechnete Modellparameter für die Legierungen Fe-6Al-0,5Ti und Fe-6Al-1,5Ti als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes

$-\log P_{O_2}$	k_p	b	k_1
	$g^2\ cm^{-4}\ s^{-1}\ 10^{-14}$	$g^2\ cm^{-4}\ 10^{-8}$	$s^{-1}\ 10^{-5}$
Fe-6Al-0,5Ti			
23,0	0,44	2,0	0,47
22,0	1,2	0,78	5,5
21,5	1,1	0,12	12
21,0	11	0,13	17
20,7	12	0	0
20,6	1,5	0,21	11
19,8	8,9	4,3	0,58
19,1	5,4	3,8	0,93
18,5	11	3,7	1,3
17,7	6,5	6,2	0,57
17,0	7,0	14	0,52
16,5	9,2	10	0,96
Fe-6Al-1,5Ti			
22,0	2,1	1,0	3,1
21,1	15	17	0,25
19,5	13	15	0,21
19,1	12	5,4	0,96
18,7	5,0	14	0,34
17,7	2,8	12	0,20
16,3	11	10	0,12

mit 0,5 % Ti zeigt hier nach einer Inkubationsphase parabolisches Verhalten, während die Oxidation bei dem Material mit dem hohen Titangehalt sowohl einen hohen parabolischen wie auch einen hohen Kurzschlußdiffusionsbeitrag besitzt. Die Konstante k_1 ist bei beiden Legierungen oberhalb von 10^{-20} bar Sauerstoffdruck verhältnismäßig gering und variiert nur noch wenig. Die Kurzschlußdiffusionsprozesse in der Oxidschicht auf der Legierung Fe-6Al-0,5Ti klingen etwas schneller ab als auf Fe-6Al-1,5Ti. Bei einem Sauerstoffdruck von $10^{-20,6}$ bar weisen die parabolische Zunderkonstante und b je ein Minimum auf und steigen darauf mit

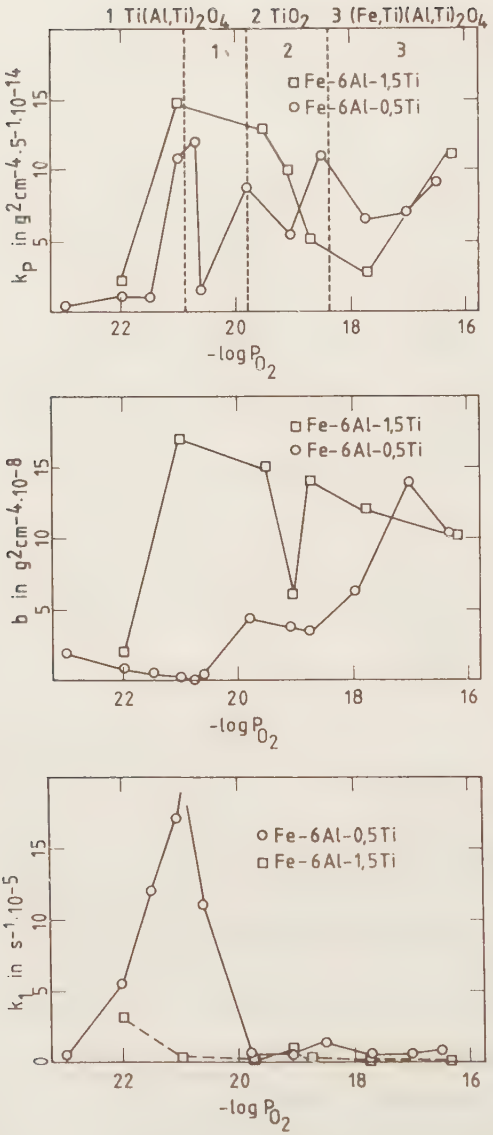


Abb. 57: Abhängigkeit der Modellparameter vom Sauerstoffpartialdruck a) für k_p, b) für b und c) für k_1. Die beobachteten Phasengebiete sind in der Abb. 57a markiert.

steigendem Druck an. Der Anstieg erfolgt nicht monoton, Minima und Maxima in der Kurve lassen sich neuentstehenden Oxidphasen auf der Legierungsoberfläche zuordnen, wie die Morphologie- und Röntgenuntersuchungen zeigten. So entsteht bei einem Sauerstoffdruck von mehr als $10^{-19,8}$ eine Titanoxidphase, die bei Röntgenbestimmungen bei Raumtemperatur als Rutil identifiziert wurde. Bei $10^{-18,7}$ bar Sauerstoffdruck bilden sich zunehmend titanhaltige Spinelle mit wachsendem Eisengehalt. Der Anstieg der parabolischen Zunderkonstanten und des b-Wertes läßt sich damit durch die fortschreitende Neubildung von relativ schnell wachsenden Phasen erklären. Bei dem Stahl Fe-6Al-1,5Ti nehmen die Zunderkonstante und der Kurzschlußbeitrag b oberhalb von 10^{-21} bar Sauerstoffdruck ab. Offenbar wird mit steigendem Sauerstoffdruck die Ausbildung der diffusionshemmenden zweiten Oxidschicht begünstigt. Die Sauerstoff- und Kationendiffusivität in den Titanoxiden nimmt ebenfalls mit steigendem Druck ab /54, 56/. Das Modell kann demnach zur Beschreibung der Abhängigkeiten der Massenzunahmen und Reaktionsgeschwindigkeiten als Funktion des Sauerstoffdruckes verwendet werden. Wegen des unterschiedlichen Phasenbestandes bei den verschiedenen Drücken ist die Genauigkeit nur gering. Die numerischen Werte haben daher den Charakter einer Abschätzung.

4.6. Radiotracerversuche

4.6.1. Isotherme Versuchsführung

Versuche zur Permeation von Kohlenstoff durch die Oxidschichten mit ^{14}C als Tracerelement wurden mit den Legierungen Fe-6Al-0,2Ti, Fe-6Al-0,5Ti, Fe-6Al-1Ti und Fe-6Al-2Ti durchgeführt. Die Gesamtkohlenstoffaufnahme der Proben zeigt Tab. 11. Die entsprechenden Kohlenstoffeindringprofile zeigt die Abb. 58. Bei allen Legierungen ist die Kohlenstoffaufnahme nur gering. Wie die Profile zeigen, nimmt die Kohlenstoffkonzentration im Metall unterhalb der Oxidschicht zunächst zu und dann erst ab. Die Ursache ist in der Bildung feiner TiC-Partikel in diesem Bereich zu suchen. Auffallend ist, daß die Legierungen, die einen hohen Anteil an Rutil in der Oxidschicht aufweisen (Rutilanteil Fe-6Al-0,2Ti < Fe-6Al-0,5Ti < Fe-6Al-1Ti > Fe-6Al-2Ti), eine besonders

Tabelle 11: Kohlenstoffaufnahmen der Legierungen nach den Tracerversuchen

Legierung	Kohlenstoffaufnahme ppm
isotherme Versuche	
Fe-6Al-0,2Ti	0,43
Fe-6Al-0,5Ti	0,23
Fe-6Al-1Ti	0,18
Fe-6Al-2Ti	0,34
Temperaturwechselversuche	
Fe-6Al-0,05Zr	< 0,1
Fe-6Al-0,5Ti-0,1C	< 0,1
Fe-6Al-0,4Ti-0,1V-0,01C	nicht meßbar
Fe-6Al-0,4Ti-0,1Nb-0,01C	< 0,25
Fe-6Al-0,4Ti-0,05V-0,05Nb-0,01C	< 0,1
Fe-27Ni-4Al-0,5Ti-0,2C	ca. 200
Fe-27Ni-4Al-0,5Ti-0,05C	> 100
Fe-27Ni-4Al-0,5V-0,4C	< 2

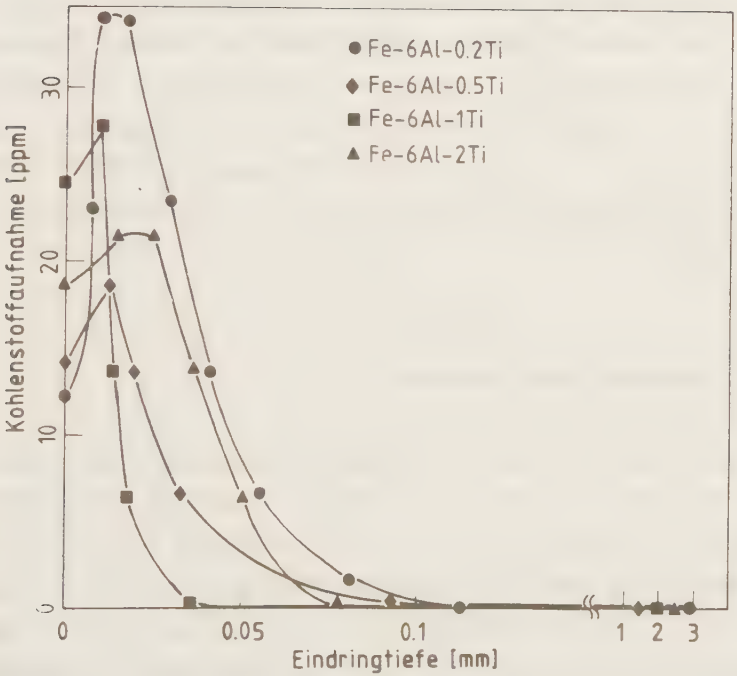


Abb. 58: Kohlenstoffeindringprofile verschiedener titanhaltiger Legierungen nach 981,5 h Aufkohlung bei 1173 K. Kohlenstoffaktivität 0,2, Sauerstoffpartialdruck 10^{-19} bar

geringe C-Aufnahme zeigen. Kürzlich konnte gezeigt werden, daß es keine meßbare Löslichkeit von C in Oxiden gibt /5, 6/, so daß Aufkohlung nur durch den Gasphasentransport Kohlenstoff enthaltender Moleküle durch Poren und Risse der Oxidschicht erfolgen kann. Bei den Legierungen mit hohem Rutilanteil im Oxid erfolgte nur geringe Aufkohlung, offenbar ist der Transport von kohlenstoffhaltigen Gasmolekülen durch die Oxidschicht gegenüber den Legierungen mit geringem Rutilanteil behindert, was auf eine geringe Zahl von Defekten wie Poren oder Risse in der Oxidschicht hinweist.

4.6.2. Temperaturwechselversuche

Um die Stabilität gegen Rißbildung und die Haftung der Oxidschichten auf den Legierungen zu testen, wurden Temperaturwechselversuche durchgeführt /213/. Als Indiz für das Abplatzen oder Aufreißen der Oxidschicht unter Temperaturwechselbeanspruchung wurden die Kohlenstoffaufnahmen der Legierungen nach den Auslagerungen in einer aufkohlenden und oxidierenden Atmosphäre benutzt. Da die Gasatmosphäre mit Radiokohlenstoff bekannter Aktivität indiziert war, konnte die Kohlenstoffaufnahme der Legierung durch die durch die Traceraufnahme verursachte Radioaktivität der Proben bestimmt werden.

Die Gesamtkohlenstoffaufnahmen der Proben nach den Versuchen zeigt Tab. 11. Alle ferritischen Legierungen nahmen nur wenig Kohlenstoff auf, was auf eine gute Haftung der Oxidschicht und eine geringe Zahl von Defekten in der Schicht hinweist. Als Oxidphasen war auf allen Proben α-Al_2O_3 neben Ti(C,O), ZrO_2, V_2O_3

und (Ti,Nb)(C,O) vorhanden /9, 10/. Die Kohlenstoffeindringprofile zeigt die Abbildung 59. Die Unterschiede in den Eindringprofilen sind nur gering. Gemeinsam ist bei allen Legierungen der steile Abfall der Radioaktivität unterhalb der Oxidschicht und eine näherungsweise gleiche, sehr geringe Konzentration des in die Legierung aufgenommenen Kohlenstoffs. Der Kohlenstoff wurde in und unterhalb der Phasengrenzschicht Oxid/Metall von den karbidbildenden Elementen gebunden.

Die austenitischen Werkstoffe nahmen mehr Kohlenstoff auf. Die Ursache dafür ist in der schlechteren Haftung der Oxidschicht gegenüber den ferritischen Materialien zu suchen. Die Legierungen mit hohem Anfangskohlenstoffgehalt nahmen mehr als 100 ppm Kohlenstoff im Versuch auf, das Material mit dem kleinen Anfangsgehalt an C nahm nur 2 ppm auf. Karbide an der Oberfläche des Substrates wurden zu knotenförmigen Oxiden von TiO_2 oder NbO_2 aufoxidiert. Offenbar verursachte die Knotenbildung das Aufbrechen der Oxidschicht. Die titanhaltigen Legierungen zeigten Rutilanreicherungen in der Oxidschicht an den Korngrenzen des Substrates. Die Haftung der Oxidschicht war auf den Austeniten im Vergleich zu den Ferriten schlechter. Die Legierung Fe-27Ni-4Al-0,5V-0,4C bildete eine feinkörnige Al_2O_3- und V_2O_3-Schicht, die weniger Schutz gegen Aufkohlung bot. Wie in Abb. 60 sichtbar ist, ist das Eindringprofil der Legierung Fe-27Ni-4Al-0,5Ti-0,02C denen der ferritischen Legierungen ähnlich. Die Eindringtiefe war etwas höher, die Konzentration von Kohlenstoff an der Probenoberfläche war um einen Faktor 10 größer. Die anderen Austenite zeigten eine Zunahme der Kohlenstoffkonzentrationen in einer

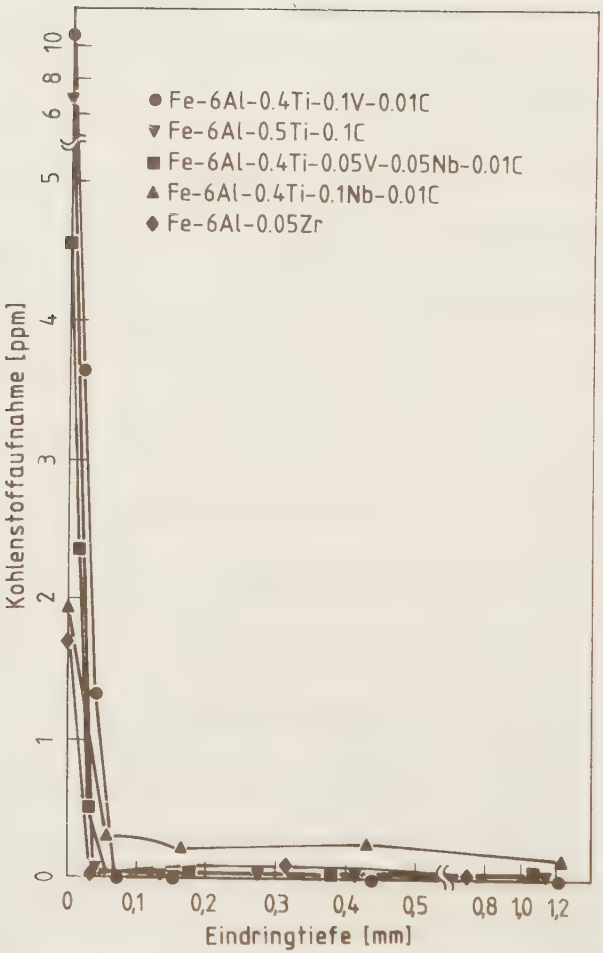


Abb. 59: Kohlenstoffeindringprofile verschiedener ferritischer Legierungen nach 29 Temperaturwechselzyklen (Temperatur und Atmosphäre wie in Abb. 58)

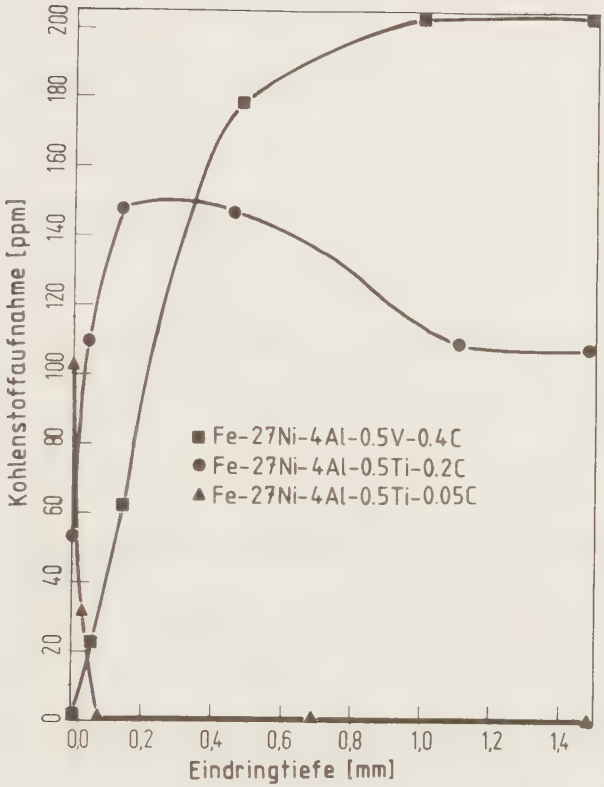


Abb. 60: Kohlenstoffeindringprofile verschiedener austenitischer Legierungen nach Temperaturwechselbeanspruchung (Bedingungen wie in Abb. 58 und 59)

Tiefe von 0,1 bis 0,2 mm. In der Legierung mit dem hohen ursprünglichen Kohlenstoffgehalt ist Titan aufgrund von Oxidation an der Oberfläche verarmt und im Inneren des Materials durch TiC-Bildung abgebunden.

4.7. Zeitstandexperimente

Die in den Zeitstandversuchen eingesetzten Legierungen /213/ waren austenitisch mit intermetallischen Ausscheidungen, die bei der Legierung Fe-27Ni-4Al-0,01C nach Untersuchungen mit der Mikrosonde aus Ni_3Al bestanden, das bei 1273 K jedoch nicht mehr stabil ist /23/. Die Homogenisierung von Fe-27Ni-4Al-0,5Ti-0,04C und Fe-32Ni-6Al-0,5Ti begünstigte die Oxidkeimbildung und das Wachstum von gut haftenden, kompakten Oxidschichten. Proben nach Versuchen in H_2/H_2O-Gemischen ohne mechanische Belastung wiesen nach 24 h Oxidation bei 1273 K nach rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen eine feinkörnige Aluminiumoxidschicht auf. An den Korngrenzen der titanhaltigen Proben waren Ausscheidungen von Rutil zu beobachten.

Der festigende Effekt von Titan als Legierungszusatz aufgrund von TiC-Bildung wird in den Kriechkurven der Abb. 61 sichtbar. Die relative Dehnung des Materials Fe-27Ni-4Al-0,5Ti-0,04C betrug, trotz mehr als doppelt so hoher Belastung wie bei Fe-27Ni-4Al-0,01C, nur etwa die Hälfte der Dehnung des titanfreien Materials. Der Zusatz von 0,03 % Y führte zur Versprödung der Legierung Fe-32Ni-6Al-0,5Ti-0,03Y. Das Material war nicht schmiedbar. Die Oxidation der Legierung erfolgte vorrangig an den Korngrenzen,

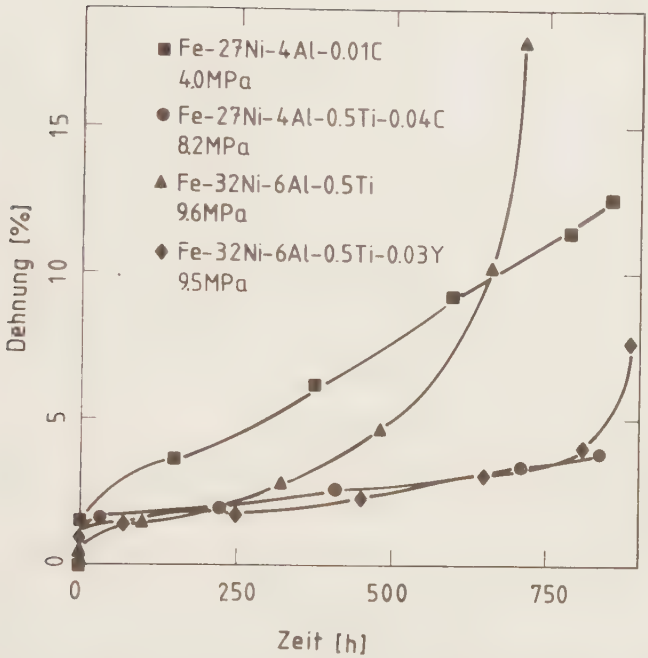


Abb. 61: Typische Kriechkurven der getesteten Legierungen in einem H_2-H_2O-CO-Gemisch bei 1273 K. Sauerstoffdruck $10^{-19,1}$ bar, Kohlenstoffaktivität 0,5

die Haftung der Oxidschicht war schlechter als auf dem yttriumfreien Material.

Die Einflüsse verschiedener Belastungen zeigen die Abb. 62 und 63. Die Abbildung 62 zeigt einen Versuch zur Reproduzierbarkeit der Kriechverhalten mit dem Material Fe-27Ni-4Al-0,01C, das Ergebnis war gut. Eine Belastungserhöhung von 4 auf 5 MPa führte zu einer höheren Kriechgeschwindigkeit, größeren Kohlenstoffaufnahme und mehr innerer Oxidation. Die Abbildung 63 zeigt ähnliche Effekte bei einer Belastungserhöhung um 16 % bei der Legierung Fe-32Ni-6Al-0,5Ti. Eine Erniedrigung der Versuchstemperatur um 25 K auf 1248 K verlängerte die Lebensdauer der Zeitstandprobe, obwohl die Belastung höher war (9,64 MPa).

Die Untersuchung metallografischer Querschliffe (Abb. 64a-d) erlaubte einen Vergleich der Stärke der korrosiven Angriffe auf die Materialien. Die Dicke der inneren Oxidationszone betrug bei der Legierung Fe-27Ni-4Al-0,01C nach Dehnung um 12,6 % nach 854 h Standzeit etwa 500 µm. Das Material wies zahlreiche Poren auf. Der Zusatz von Titan (Fe-27Ni-4Al-0,5Ti-0,04C) begünstigte die Bildung einer schützenden Oxidschicht. Die Zone innerer Oxidation betrug nur noch 150 µm bei 3,9 % Dehnung nach 837 h. Es waren weniger Poren an den Korngrenzen vorhanden, jedoch waren im Inneren der Proben größere Hohlräume sichtbar als im titanfreien Material. Auf der Legierung Fe-32Ni-6Al-0,5Ti bildete sich aufgrund des höheren Aluminiumgehaltes eine gut schützende Deckschicht aus. Nach einer Dehnung von 18 % und 711 h Standzeit betrug die Dicke der inneren Oxidationszone etwa 30 µm. Es waren weniger Kriechporen zu beobachten. In der oberflächennahen Schicht der Proben zeigte sich eine Verarmung des Aluminiums, es erfolgte während des Abkühlens keine Ausscheidung von intermetal-

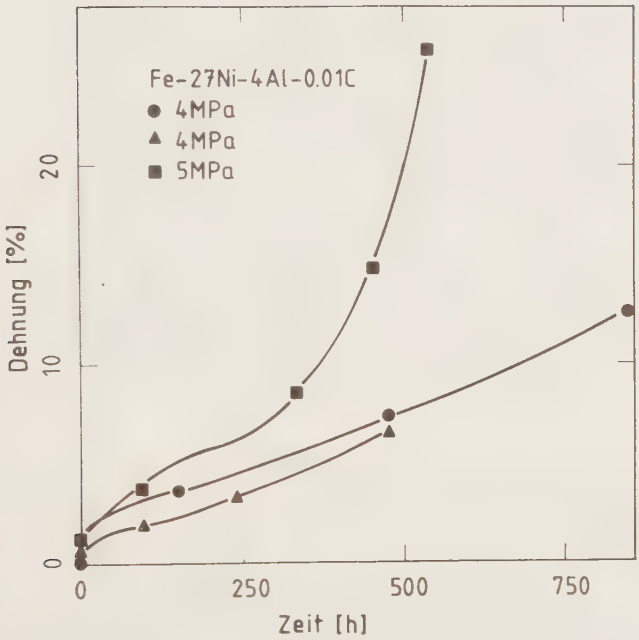


Abb. 62: Einfluß von verschiedenen Belastungen auf das Kriechverhalten der Legierungen und Reproduzierbarkeitsüberprüfung (Bedingungen wie in Abb. 61)

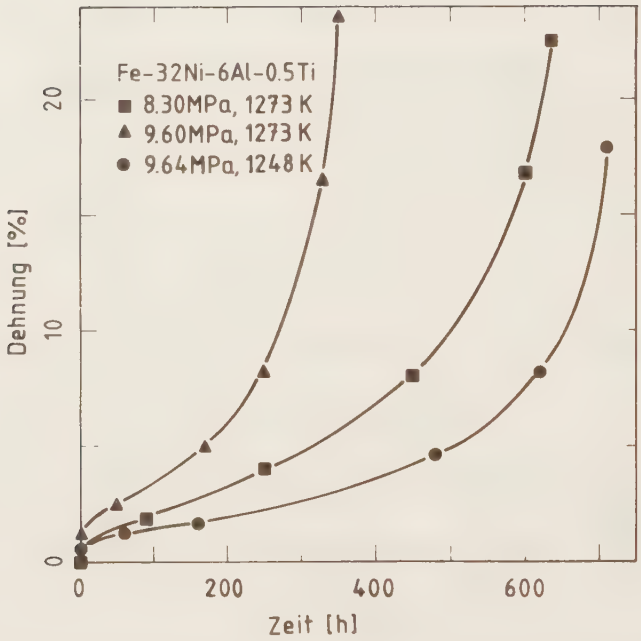


Abb. 63: Einfluß verschiedener Belastungen und von Temperaturänderungen auf das Kriechverhalten der Legierungen (Bedingungen wie in Abb. 61)

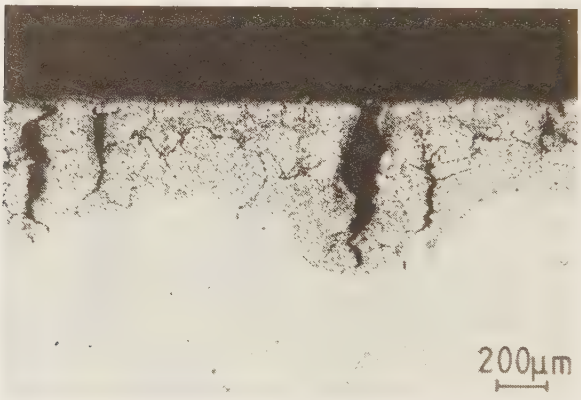
Tabelle 12: Kohlenstoffaufnahmen nach den Zeitstandversuchen

Nr.	Legierung	Belastung MPa	Dauer h	Kohlenstoffaufnahme %
1	Fe-27Ni-4Al-0,01C	4,00	258,0	0,027
2	"	4,00	477,2	0,013
3	"	4,00	853,9	0,078
4	"	5,00	528,0	0,080
5	Fe-27Ni-4Al-0,5Ti-0,04C	5-10	326,0	0,024
6	"	8,20	837,0	0,082
7	"	8,80	477,0	0,101
8	Fe-32Ni-6Al-0,5Ti	8,30	635,5	0,101
9	"	8,89	160,0	0,141
10	"	8,90	1097,0	0,251
11	"	9,50	131,0	0,013
12	"	9,60	350,7	0,091
13	"	9,64	711,0	0,091
14	Fe-32Ni-6Al-0,5Ti-0,03Y	9,50	885,0	0,035

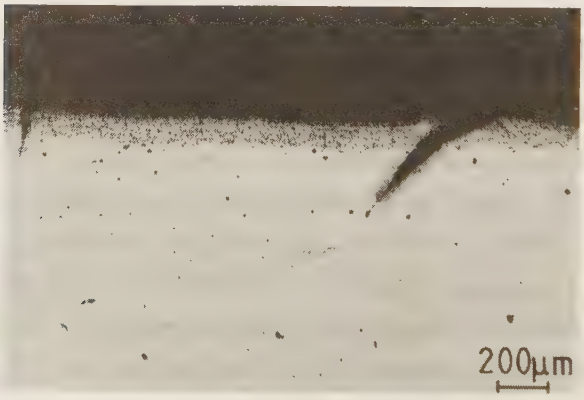
lischen Phasen in diesem Bereich. Die Legierung Fe-32Ni-6Al-0,5Ti-0,03Y wies nach einer Dehnung von 8 % nach 885 h Standzeit eine ähnliche Tiefe der inneren Oxidation auf.

Bei allen getesteten Legierungen erfolgte der korrosive Angriff vorrangig an den Korngrenzen des Materials. Entlang der Korngrenzen waren auf den Schliffbildern (Abb. 64) besonders viele Oxidausscheidungen zu erkennen. Die Tabelle 12 zeigt die chemisch bestimmten Kohlenstoffaufnahmen der Proben nach den Zeitstandversuchen. Ein Trend zu höherer Kohlenstoffaufnahme mit längerer Standzeit deutet sich an. Ein geringer Titangehalt der Legierungen verringert die Aufkohlung und die Tiefe der inneren Oxidationszone in starkem Maße. Das Titan gettert eindringenden Kohlenstoff und Sauerstoff zu TiC oder Oxikarbiden. Bricht die Aluminiumoxidschicht aufgrund von Kriechbeanspruchung auf, was bei den in den Versuchen verwendeten sekundären Kriechraten um 10^{-6} s^{-1} sicher der Fall ist, können die Karbide zu Rutil aufoxidiert werden. In weniger oxidierenden Medien ($p_{O_2} < 10^{-25}$

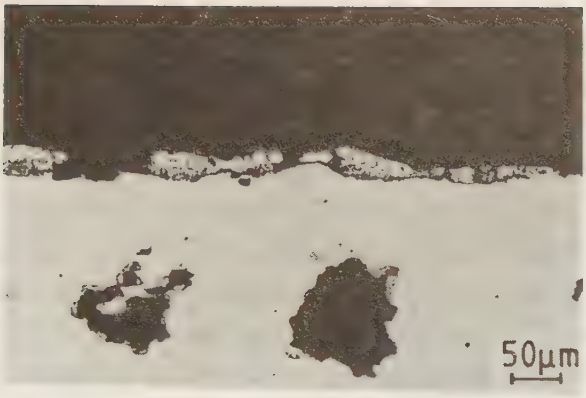
Abb. 64: Metallografische Querschliffe der in den Zeitstand-versuchen getesteten Legierungen, Bedingungen wie in Abb. 61



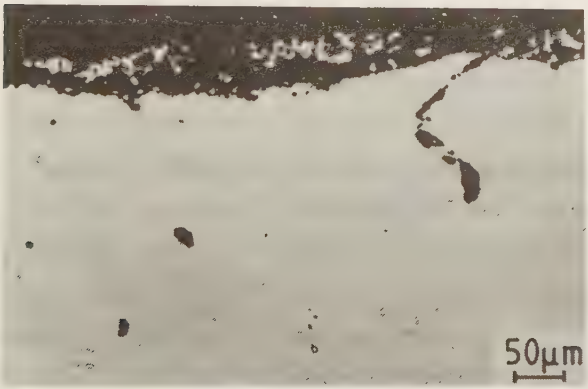
a) Legierung Fe-27Ni-4Al-0,01C, Dehnung 12,6 %, Versuchs-dauer 854 h



b) Legierung Fe-27Ni-4Al-0,5Ti-0,04C, Dehnung 3,9 %, Versuchs-dauer 837 h



c) Legierung Fe-32Ni-6Al-0,5Ti, Dehnung 18%, Versuchsdauer 711 h



d) Legierung Fe-32Ni-6Al-0,5Ti-0,03Y, Dehnung 8%, Versuchsdauer 885 h

bar) und bei größeren Kohlenstoffaktivitäten ($a_C > 0,8$) erfolgt jedoch Reduktion des Titandioxides in der Oxidschicht unter Karbidbildung, wobei das Karbid einen Weg für das Eindringen von Kohlenstoff in die Legierung bildet /214/. Da TiC eine sehr hohe thermodynamische Stabilität aufweist, genügt bei einer Titanaktivität von 0,0056, wie sie in der Legierung Fe-32Ni-6Al-0,5Ti vorliegt, bei 1300 K bereits eine Kohlenstoffaktivität von $a_C = 2,6 \cdot 10^{-5}$ (unter der Annahme der Aktivität 1 für TiC) zur TiC-Bildung /215, 216/. Al_4C_3 wird unter den gleichen Bedingungen bei einer Al-Aktivität von 0,12 in der Legierung bei $a_C = 0,14$ gebildet /28/. Da unter oxidierenden Bedingungen Aluminium an der Legierungsoberfläche jedoch durch die Reaktion zu Aluminiumoxid verarmt ist, ist die Bildung des Karbids dort nicht wahrscheinlich. Die Bildung von Eisenkarbiden erfolgt erst nach Überschreiten des Löslichkeitsmaximums von 1,5 % im Austenit. Die Kohlenstofflöslichkeit in α-Fe beträgt bei 1000 K 0,014 % /217, 218/. Die Kohlenstoffaufnahmen waren bei den titanhaltigen Werkstoffen ausreichend für eine komplette Ausfällung von Titan als Karbid. Die innere Karbid- und Oxidbildung erfolgte unterhalb der Verarmungszone an der Probenoberfläche. Die schlechten Reproduzierbarkeiten der Kohlenstoffaufnahmen (Tab. 12) als Funktion der Versuchszeit und Belastung rühren von der Ungenauigkeit in der Gleichgewichtseinstellung des $CO-H_2-H_2O$-Gemisches her. So erfolgt an den kälteren Teilen des Reaktionsofens Graphitabscheidung, da das Bouduard-Gleichgewicht auf der Kohlenstoffseite liegt. Die metallischen Teile des Zuggestänges katalysieren die Graphitbildung noch. Durch den höheren CO_2-Gehalt der Gasatmosphäre steigt der Sauerstoffpartialdruck im System an, was zu einer verstärkten Wasserbildung im Gleichgewicht mit H_2 führt.

Die Graphitabscheidung kann so stark sein, daß die weitere Durchströmung des Rohres mit dem Reaktionsgas verhindert werden kann und der Versuch abgebrochen werden muß. Die Probleme wurden untersucht, Abhilfe kann durch Beschichten des Reaktors mit SiO_2 und BN geschaffen werden /219/.

5. Zusammenfassung

Für die Anwendung in Gasatmosphären mit niedrigen Sauerstoffpartialdrücken bei hohen Temperaturen, wie sie in der Äthylenproduktion oder bei der Kohlevergasung auftreten, sind metallische Werkstoffe erforderlich, die unter diesen Bedingungen thermodynamisch stabile und gut schützende Oxidschichten bilden. Als schützendes Oxid ist Al_2O_3 geeignet, das thermodynamisch sehr stabil ist und aufgrund seiner geringen Fehlordnung sehr langsam wächst, aber auf den Legierungen schlecht haftet und zum Abplatzen neigt. Fe-Al- und Fe-Ni-Al-Legierungen mit 4 – 6 % Al bilden gut schützende Aluminiumoxidschichten, wenn die Haftung des Oxides durch kleine Titanzusätze verbessert wird. Das Titan bildet eine Titanoxikarbidschicht, auf der Aluminiumoxid epitaktisch aufwächst.

In dieser Arbeit wurde der Einfluß verschiedener kleiner Zusätze an Titan auf die Oxidation von Fe-Al- und Fe-Ni-Al-Legierungen untersucht. Es wurden Versuche zur Keimbildung, Wachstumskinetik und zur thermodynamischen und mechanischen Stabilität der Oxidschichten durchgeführt und die unter verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken auftretenden Phasen und der Deckschichtaufbau analysiert.

Die Kinetik der Oxidation wurde in H_2-H_2O-Gemischen bei 1273 K in gravimetrischen Versuchen und Auslagerungsexperimenten in Abhängigkeit vom Titangehalt der Legierung und vom Sauerstoffpartialdruck der Gasatmosphäre untersucht.
Die Untersuchungen zur mechanischen Stabilität der Oxidschichten

wurden in oxidierenden und aufkohlenden H_2-H_2O-CO-CO_2-Gemischen in Auslagerungs-, Temperaturwechsel- und Zeitstandversuchen durchgeführt.
Durch die Aufnahme von AES-Sputterprofilen wurde die Abhängigkeit der Ausbildung der Titanoxikarbidschicht vom Titangehalt der Legierung untersucht. Eine hohe Titankonzentration begünstigt die Keimbildung des Al_2O_3 durch die Ausbildung einer geschlossenen Titanoxikarbidschicht. Ein weiterer positiver Effekt des Titans ist das Abbinden des Schwefels in der Legierung durch die Bildung von Karbosulfiden. Beide Effekte verbessern die Haftung der Aluminiumoxidschicht.

Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen der abgelösten Oxidschichten wiesen auf stark orientiertes Wachstum des Aluminiumoxides in der Frühphase der Oxidation hin. Die Oxidschicht bestand überwiegend aus einem feinkristallinen Material, teilweise lagen grobkristalline Bereiche vor, an den Korngrenzentripelpunkten waren einige kleine Poren erkennbar. Die Auger- und EDX-Untersuchungen zeigten Eisen- und Titanoxide in der Aluminiumoxidschicht, der Anteil dieser Elemente kann auf die Bildung metastabiler Spinellphasen während der Anfangsstadien der Oxidation zurückgeführt und durch Wachstum während des Abkühlvorganges erklärt werden.

Der Aufbau der Oxidschicht ist stark von der Versuchsführung abhängig. Das Aufheizen im Reaktionsgemisch führte zur Bildung gröber kristalliner Oxidschichten mit früher Bildung von Rutil und Spinellen. Das Aufheizen in getrocknetem Wasserstoff gab in der Anfangsphase der Oxidation ein feinkörniges θ-Al_2O_3, die

anschließende Phasentransformation des θ-Aluminiumoxides zu Korund wird von Wasserdampf beschleunigt.

Die Abhängigkeit der Oxidkeimbildung vom Kohlenstoffgehalt der Legierung wurde bei 1273 K und einem Sauerstoffpartialdruck von $10^{-19,1}$ bar über eine Versuchsdauer von 20 s untersucht.
Der Kohlenstoffzusatz zu Fe-Al-Ti Legierungen bewirkt die Ausscheidung von TiC und bei der Oxidation das Wachstum eines gröberen Oxides, wobei die Karbidausscheidungen als Keimbildungszentren für Aluminiumoxid wirkten. Die ausgeschiedenen Karbide enthielten Aluminium, die Karbide sind nach wenigen Sekunden Oxidation mit einer Al_2O_3-Schicht bedeckt.
TiC löst sich bei der Wärmebehandlung bei 1300 K offensichtlich merklich in der Legierung, in der Anfangsphase der Oxidation bildet sich eine mehr oder weniger geschlossene Titanoxikarbidschicht, auf der Al_2O_3 epitaktisch aufwächst. Die Oxidkeimbildung erfolgte in Abhängigkeit der Orientierung des Legierungskorns, die Orientierungseffekte waren nach langen Oxidationszeiten jedoch nicht mehr feststellbar. Die Oxidkeimbildung auf Fe-Al-Ti-Legierungen läßt sich daher nach dem Stransky-Krastanov-Mechanismus beschreiben.

Markerexperimente mit Pt und Pd scheinen ein Wachstum der Oxidschicht sowohl nach innen durch Anionendiffusion als auch nach außen durch Kationendiffusion anzuzeigen.

Auf den Legierungen bilden sich bei 1273 K und $10^{-19,1}$ bar O_2 neben Al_2O_3 auch Titanoxide, die bei hohen Titankonzentrationen die Aluminiumoxidschicht unterwachsen. Wahrscheinlich handelt es

sich um nichtstöchiometrisches TiO. Die Bildung von TiO_2, das sowohl in das Legierungsinnere als auch nach außen wächst, ist auf den Stählen ebenfalls zu beobachten. Für die Bildung des Rutils in einer charakteristischen Knötchenform wurde ein Modell entwickelt, welches die Keimbildungs-, die Wachstums- und die Ausheilungsphase der Titanoxidbildung beschreibt. Die Keimbildung der Titanoxidknoten wird zumindest teilweise durch die Porenbildung bei der Phasentransformation von θ- nach α-Aluminiumoxid ausgelöst. Weiter ist sie auch vom Wassergehalt der Atmosphäre während der Anfangsstadien der Oxidation abhängig.

Die Zahl der Rutilknoten auf der Legierungsoberfläche nimmt mit dem Titangehalt der Legierung zunächst zu und nimmt bei mehr als 1,5 % Ti in der Legierung wegen der Bildung einer TiO-Schicht unter dem Aluminiumoxid wieder leicht ab. Die Inkubationszeit für die Bildung von Rutil liegt zwischen 5 und 25 h. Das rasche Rutilwachstum, das sich in einer erhöhten Oxidationsgeschwindigkeit nach der Inkubationszeit äußert, wird durch Unterwachsen der Rutilknoten mit Al_2O_3 gestoppt. Nach langen Versuchszeiten wird Rutil in einer Festkörperreaktion mit Aluminiumoxid in einen Spinell umgewandelt. Das Knotenwachstum verursacht die beobachteten Abweichungen vom parabolischen Zundergesetz.

Der Zusatz von Cer zu Fe-6Al-0,5Ti verlangsamte die Oxidation des Materials erheblich.

Die verlangsamte Diffusion von Aluminium in austenitischem Material wird durch die Oberflächenverarmung des Aluminiums in der Legierung deutlich. Die Rutilbildung auf austenitischen Proben erfolgte vorrangig auf den Korngrenzen des Metalls.

Zur halbquantitativen Beschreibung der Oxidationskinetik auf den Fe-Al-Ti-Legierungen wurde ein kinetisches Modell entwickelt. Die Oxidation läßt sich durch einen parabolischen Anteil, der vorwiegend das Wachstum des Al_2O_3 durch die Diffusion im Aluminiumoxid darstellt, und einen nichtparabolischen Anteil beschreiben, der einem anfänglich schnellem Wachstum der Oxidschicht durch Diffusionsvorgänge entlang von Kurzschlußdiffusionswegen zuzuordnen ist. Für den nichtparabolischen Wachstumsanteil wird eine exponentielle Abnahme mit der Zeit angenommen.

Die Temperaturabhängigkeit der Oxidation wurde am Beispiel der Legierung Fe-6Al-1,5Ti untersucht. Für den parabolischen Beitrag ergab sich eine Aktivierungsenergie der Oxidation von 344 kJ/mol. Der Wert stimmt in der Größenordnung mit Literaturwerten der Aktivierungsenergie für die Diffusion vom Aluminiumionen im dotierten Oxid und der Aktivierungsenergie der Korngrenzendiffusion von Sauerstoff überein /10, 139, 140, 142, 155, 210/. Die Aktivierungsenergien der Oxidation liegen in der Größenordnung von 356 - 393 kJ/mol /136, 140, 142/. Damit kann nicht über den ausschlaggebenden Mechanismus der Oxidation entschieden werden, wahrscheinlich diffundieren sowohl Sauerstoff- als auch Aluminiumionen und liefern einen gemeinsamen Beitrag zum Schichtwachstum.

Die Druckabhängigkeit der Oxidation hängt vom Titangehalt der Legierung ab. Während die Oxidationsgeschwindigkeit der Legierungen Fe-6Al, Fe-6Al-0,2Ti und Fe-6Al-0,5Ti mit dem Sauerstoffpartialdruck zunimmt, nimmt sie für das Material Fe-6Al-1,5Ti mit p_{O_2} ab. Der Effekt kann durch die Ausbildung einer zweiten Oxid-

schicht, die diffusionshemmend wirkt, erklärt werden. Bei den Stählen mit kleinerem Titangehalt wirkt sich die Knötchenbildung und die zunehmende Titandotierung des Aluminiumoxides reaktionsbeschleunigend aus.
Die beobachteten Unterschiede in der Oxidationsgeschwindigkeit der Fe-Al-Ti-Legierungen in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck lassen sich durch die verschiedenen beteiligten Phasen in den einzelnen Stabilitätsgebieten erklären. Insbesondere die Bildung von Spinellen, die im allgemeinen eine hohe Fehlordnung aufweisen, und das Wachstum von Rutil beschleunigen die Oxidation der Fe-Al-Ti-Legierungen.

Radiotracermessungen mit ^{14}C als Tracer in einer H_2-H_2O-CO-CO_2 Atmosphäre zeigten, daß ein hoher Titangehalt des Stahles die Zahl der Defekte in der Oxidschicht auf ferritischen Legierungen herabsetzt und zu verringerter Kohlenstoffaufnahme des Materials führt. Temperaturwechselversuche mit ferritischen und austenitischen Legierungen zeigten gute Haftung der Oxidschichten auf titandotierten ferritischen Fe-Al-Stählen. Die Haftung der Oxidschicht war auf den austenitischen Werkstoffen schlechter und wurde durch einen höheren Anfangskohlenstoffgehalt weiter vermindert.

Die mechanischen Eigenschaften der austenitischen Stähle Fe-27Ni-4Al-0,01C, Fe-27Ni-4Al-0,5Ti-0,04C, Fe-32Ni-6Al-0,5Ti und Fe-32Ni-6Al-0,5Ti-0,03Y wurden in aufkohlenden und oxidierenden Atmosphären unter Kriechbeanspruchung untersucht. Der Titanzusatz bewirkte eine erhöhte Zugfestigkeit der Werkstoffe durch die Karbidausscheidungen.

Ein hoher Anfangsgehalt an Kohlenstoff führt zu verstärkter Aufkohlung aufgrund der Bildung eines gröberen Oxidkorns auf der Oberfläche des Stahls und größerer Porosität. Die schnelle Oxidation von Karbidausscheidungen kann zum Aufbrechen der deckenden Aluminiumoxidschicht führen, da die Rißkeimbildung bevorzugt an Inhomogenitäten stattfindet. Die Ausbildung der Oxikarbidschicht wird durch die verminderte Konzentration des freien Titans in der Legierung herabgesetzt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der Zusatz kleiner Mengen von Titan zu Fe-Al- und Fe-Ni-Al-Legierungen in der Frühphase der Oxidation die Ausbildung einer Titanoxikarbidschicht bewirkt, auf der Aluminiumoxid epitaktisch aufwächst. Die Aluminiumoxidschichten zeigen gute Haftung auch unter Temperaturwechselbeanspruchung und bieten einen guten Schutz gegen Aufkohlung. Die Aluminiumschichten wachsen sowohl durch Diffusion von Aluminiumionen als auch von Sauerstoffionen, was die Ausheilfähigkeit von Rissen in der Oxidschicht bei Zug- und Temperaturwechselbeanspruchung der Stähle gewährleistet. Sehr gute Ergebnisse wurden mit ferritischen Legierungen erzielt, die einen Aluminiumgehalt von 6 % und einen Titangehalt von 0,5 % aufwiesen. Bei höheren Titangehalten ist der Rutilanteil in der Oxidschicht größer, was eine schnellere Oxidation bewirkt. Bei kleineren Titangehalten ist die Haftung der Aluminiumoxidschicht schlechter.

6. Literatur

/1/ K. Natesan in "Environmental Degradation Of High Temperature Materials", Spring Residential Conf., March 1980, Ser. 3, N^{o} 13, London 1980

/2/ W.J. Quadakkers, Werkst. Korr. 36, 335 (1985)

/3/ V. Guttmann und J.B. Marriott in "Environmental Degradation Of High Temperature Materials", Spring Residential Conf., March 1980, Ser. 3, N^{o} 13, London 1980

/4/ A. Schnaas und H.J. Grabke, Werkst. Korr. 29, 635 (1978)

/5/ I. Wolf und H.J. Grabke, Sol. State. Commun. 54, 5 (1985)

/6/ H.J. Grabke, K. Ohla, J. Peters und I. Wolf, Werkst. Korr. 34, 495 (1983)

/7/ R. Hecker, D. Stöver und H.P. Buchkremer in "Gase in Metallen", 367, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e.V., Oberursel 1984

/8/ H.W. Grünling, S. Leistikow, A. Rahmel und F. Schubert in "Aufbau von Oxidschichten auf Hochtemperaturwerkstoffen und ihre technische Bedeutung", 7, A. Rahmel (Hrsg), Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e.V., Oberursel 1983

/9/ J. Peters und H.J. Grabke, Werkst. Korr. 35, 385 (1984)

/10/ J. Peters, Dissertation Universität Dortmund, Dortmund 1983

/11/ E. Young, Dissertation Universität Utrecht, Utrecht 1986

/12/ H. Viefhaus, J. Peters und H.J. Grabke, Fres. Z. Anal. Chem., 319, 595 (1984)

/13/ H. Viefhaus, J. Peters und H.J. Grabke, eingesendet an Interf. Analysis

/14/ J. Peters, H. Viefhaus und H.J. Grabke, Proc. 10th Symp. Reactivity Of Solids, Dijon, August 1985

/15/ N. Kishimoto und H. Yoshida, Met. Trans. 14B, 465 (1983)

/16/ B. Carnahan, H.A. Luther und J.O. Wilkes, "Applied Numerical Methods", J. Wiley & Sons, New York 1969

/17/ J. Melancon, Y. Blanchette und C.W. Bale, Met. Trans. 16B, 793 (1985)

/18/ S. Leistikow in "Aufbau von Oxidschichten auf Hochtemperaturwerkstoffen und ihre technische Bedeutung", 33, A. Rahmel (Hrsg), Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e.V., Oberursel 1983

/19/ D.S. Williams, R. Möller und H.J. Grabke, High Temp. Sci 14, 33 (1981)

/20/ M. Hansen, "Constitution Of Binary Alloys", McGraw Hill, 2. Aufl., New York 1958
1st Supplement 1965
2nd Supplement 1969

/21/ D. Dew-Hughes und L. Kaufman, Calphad 3, 175 (1979)

/22/ A. Seibold, Z. Metallkde 72, 712 (1981)

/23/ V.G. Rivlin und G.V. Raynor, Int. Met. Rev. 25, 79, (1980)

/24/ A.J. Bradley, J. Iron Steel Inst. 163, 19 (1949)

/25/ P.G. Nash, V. Vejins und W.W. Liang, Bull. Alloy Phase Diagr. 3, 367 (1982)

/26/ S. Sridharan, H. Nowotny und S.F. Wayne, Monatsh. Chem. 114, 127 (1983)

/27/ J.C. Schuster, H. Nowotny und C. Vaccaro, J. Solid State Chem. 32, 213 (1980)

/28/ I. Barin und O. Knacke, "Thermochemical Properties Of Inorganic Substances", Springer Verlag, Berlin 1973
Supplement 1977

/29/ M.K. Reser (Hrsg.), "Phase Diagrams For Ceramists", American Ceramic Society, Columbus, Ohio 1964,
1969 Supplement
1975 Supplement

/30/ A. Muan und E.F. Osborn, "Phase Equilibria Among Oxides In Steelmaking" Addison-Wesley Publishing Company, Reading 1965

/31/ N.G. Schmahl, B. Frisch und E. Hargarter, Z. anorg. allg. Chemie 305, 40 (1960)

/32/ H. Dexpert, J.F. Larue, I. Mutin, B. Moraweck, Y. Bertaud und A. Renouprez, J. Met. 1985, 17 (1985)

/33/ B.C. Lippens und J.H. de Boer, Acta Cryst. 17, 1312 (1964)

/34/ H. Saalfeld, Neues Jb. Miner. Abh. 95, 1 (1960)

/35/ H. Saalfeld und B. Mehrotra, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 42, 161 (1965)

/36/ K.J. Morrissey, K.K. Czanderna, C.B. Carter und R.P. Merril, Commun. Amer. Ceram. Soc. 1984, C-88 (1984)

/37/ G.J. Dienes, D.O. Welch, C.R. Fischer, R.D. Hatcher, O. Lazareth und M. Samberg, Phys. Rev. B 11, 3060 (1975)

/38/ K. Kitazawa und R.L. Coble, J. Amer. Ceram. Soc. 57, 245 (1974)

/39/ M.M. El-Aiat und F.A. Kröger, J. Amer. Ceram. Soc. 65, 162 (1982)

/40/ S.K. Mohapatra und F.A. Kröger, J. Amer. Ceram. Soc. 61, 106 (1978)

/41/ F.A. Kröger, J. Amer. Ceram. Soc. 66, 730 (1983)

/42/ S. Khoobiar, J.L. Carter und P.J. Lucchesi, J. Phys. Chem. 72, 1682 (1968)

/43/ S. Stotz und C. Wagner, Ber. Bunsenges. 70, 781 (1966)

/44/ K. Hauffe und D. Hoeffgen, Ber. Bunsenges. 74, 537 (1970)

/45/ H. Engstrom, J.B. Bates, J.C. Wang und M.M. Abraham, Phys. Rev. B 21, 1520 (1980)

/46/ M.M. El-Aiat und F.A. Kröger, J. Appl. Phys. 53, 3658 (1982)

/47/ S.K. Roy und R.L. Coble, J. Amer. Ceram. Soc. 51, 1 (1968)

/48/ W.D. McKee und E. Aleshin, J. Amer. Ceram. Soc. 46, 54 (1963)

/49/ Y. Ikuma und R.S. Gordon, J. Amer. Ceram. Soc. 66, 139 (1983)

/50/ C.R. Koripella und F.A. Kröger, J. Phys. Chem. Solids 47, 565 (1986)

/51/ O.B. Ajayi, L.E. Nagel, I.D. Raistrick und R.A. Huggins, J. Phys. Chem. Solids 37, 167 (1976)

/52/ J.V. Cathcart, R.A. Perkins, J.B. Bates und L.C. Manley, J. Appl. Phys. 50, 4110 (1979)

/53/ J.-F. Marucco, B. Poumellec, J. Gautron und P. Lemasson, J. Phys. Chem. Solids 46, 709 (1985)

/54/ J.-F. Marucco, J. Gautron und P. Lemasson, J. Phys. Chem. Solids 42, 363 (1981)

/55/ G.M. Raynaud und F. Morin, J. Phys. Chem. Solids 46, 1371 (1985)

/56/ K. Hoshino, N.L. Peterson und C.L. Wiley, J. Phys. Chem. Solids 46, 1397 (1985)

/57/ H. Sawatari, E. Iguchi und R.J.D. Tilley, J. Phys. Chem. Solids 43, 1147 (1982)

/58/ G.J. Hill, Brit. J. Phys. (J. Phys. D), Ser. 2, 1, 1151

(1968)

/59/ K. H. Kim, E.J. Oh und J.S. Choi, J. Phys. Chem. Solids 45, 1265 (1984)

/60/ J. Sasaki, N.L. Peterson und K. Hoshino, J. Phys. Chem. Solids 46, 1267 (1985)

/61/ M.T. Yan und W.W. Rhodes, J. Appl. Phys. 53, 8809 (1982)

/62/ D.L. Deadmore und C.E. Lowell, Oxid. Met. 11, 91 (1977)

/63/ M. Schütze, Oxid. Met. 24, 199 (1985)

/64/ M. Schütze und A. Rahmel in "Aufbau von Oxidschichten auf Hochtemperaturwerkstoffen und ihre technische Bedeutung", 245, A. Rahmel (Hrsg), Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e.V., Oberursel 1983

/65/ P. Hancock in "Environmental Degradation Of High Temperature Materials", Spring Residential Conf., March 1980, Ser. 3, N^{o} 13, London 1980

/66/ A.G. Evans, G.B.Crumley und R.E. Demaray, Oxid. Met. 20, 193 (1983)

/67/ D. Aurich, "Bruchvorgänge in metallischen Werkstoffen", Werkstofftechnische Verlagsgesellschaft m.b.H., Karlsruhe 1978

/68/ H. Böhm, Z. Metallkde. 61, 947 (1970)

/69/ B.J. Dalgleish, S.M. Johnson und A.G. Evans, J. Amer.Ceram. Soc. 67, 741 (1984)

/70/ W. Blumenthal und A.G. Evans, J. Amer. Ceram. Soc. 67, 751 (1984)

/71/ S.M. Johnson, B.J. Dalgleish und A.G. Evans, J. Amer. Ceram. Soc. 67, 759 (1984)

/72/ B.J. Dalgleish, E.B. Slamovich und A.G. Evans, J. Amer. Ceram. Soc. 68, 575 (1985)

/73/ J.R. Porter, W. Blumenthal und A.G. Evans, Acta. Met. 29, 1899 (1981)

/74/ C.H. Hsueh und A.G. Evans, Acta Met. 29, 1907 (1981)

/75/ S. Taniguchi, Transactions ISIJ 25, 3 (1985)

/76/ D.J. Srolovitz und T.A. Ramanarayanan, Oxid. Met. 22, 133 (1984)

/77/ H.E. Evans, Corr. Sci. 23, 495 (1983)

/78/ F.N. Rhines und J.S. Wolf, Met. Trans. 1, 1701 (1970)

/79/ M.V. Speight und J.E. Harris, Acta Met. 26, 1043 (1978)

/80/ W.R. Cannon und O.D Sherby, J. Amer. Ceram. Soc. 60, 44 (1977)

/81/ T. Sugita und J.A. Pask, J. Amer. Ceram. Soc 53, 609 (1970)

/82/ G.W. Hollenberg und R.S. Gordon, J. Amer. Ceram. Soc. 56, 140 (1973)

/83/ L.D. Hou, S.K. Tiku, H. A. Wang und F.A. Kröger, J. Mater. Sci. 14, 1877 (1979)

/84/ M.M. El-Aiat, L.D. Hou, S.K. Tiku, H.A. Wang und F.A. Kröger, J. Amer. Ceram. Soc. 64, 174 (1981)

/85/ A. Rahmel, Werkst. Korr. 23, 95 (1972)

/86/ W. Vielstich, Z. Elektrochem. 57, 646 (1953)

/87/ H.J. Grabke und G. Tauber, Arch. Eisenhüttenwes. 46, 215 (1975)

/88/ H.-J. Selenz und F. Oeters, Arch. Eisenhüttenwes. 55, 201 (1984)

/89/ J. Deich und F. Oeters, Werkst. Korr. 24, 365 (1973)

/90/ M. Kühn und F. Oeters, Arch. Eisenhüttenwes. 46, 515 (1975)

/91/ H.J. Grabke und A. Gala in "High Temperature Gas-Metal Re actions In Mixed Environments" Proc. Symp. Boston, May 9 and 10 1972, The Metallurgical Society of AIME

/92/ P.J. Meschter und H.J. Grabke, Met. Trans. 10B, 323 (1979)

/93/ P.F.J. Landler und K.L. Komarek, Trans. Met. Soc. AIME 236, 138 (1966)

/94/ H.J. Grabke, K.J. Best und A. Gala, Werkst. Korr. 21, 911 (1970)

/95/ K.J. Best und H.J. Grabke, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 524 (1971)

/96/ H.J. Grabke, Ber. Bunsenges. Phys, Chem. 71, 1067 (1967)

/97/ H.J. Grabke, "Chemical Metallurgy Of Iron And Steel", Proc. Intern. Symp. Metall. Chemistry, Sheffield July 19 - 21 1971, Iron And Steel Institute London

/98/ H.J. Grabke und K.J. Best, "Chemical Metallurgy Of Iron And Steel", Proc. Intern. Symp. Metall. Chemistry, Sheffield July 19 - 21 1971, Iron And Steel Institute London

/99/ C. Wagner, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70, 775 (1966)

/100/ R.E. Grace und T.F. Kassner, Acta Met. 18, 247 (1970)

/101/ W.W. Smeltzer und D.P. Whittle, J. Electrochem. Soc. 125, 1116 (1978)

/102/ W.E. Boggs, J. Electrochem. Soc. 118, 906 (1971)

/103/ J. Megusar und H.G. Meier, Met. Trans. 7A, 1133 (1976)

/104/ J.Takado, S. Yamamoto und M. Adachi, Z. Metallkde. 77, 6 (1986)

/105/ A.A. Chernov (Hrsg.), "Modern Crystallography III - Crystal Growth", Springer Verlag, Berlin 1984

/106/ K. Meyer, "Physikalisch - chemische Kristallographie", VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 2. Aufl. Leipzig 1977

/107/ N. Birks und G.H. Meier, "Introduction To High Temperature Oxidation Of Metals", Edward Arnold (Publishers) Ltd.,

London 1983

/108/ C. Wagner, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 63, 772 (1959)

/109/ C. Wagner, J. Electrochem. Soc. 103, 627 (1956)

/110/ C. Wagner, J. Electrochem. Soc. 103, 571 (1956)

/111/ C. Wagner, Corr. Sci. 9, 91 (1969)

/112/ A.D. Dalvi und D.E. Coates, Oxid. Met. 5, 113 (1972)

/113/ J.S. Kirkaldy und L.C. Brown, Can. Metall. Quart. 2, 89 (1963)

/114/ W. Vielstich und W. Schmickler, "Elektrochemie II", Steinkopff Verlag Darmstadt 1976

/115/ W.J. Moore und D.O. Hummel, "Physikalische Chemie" de Gruyter Verlag, 2. Aufl., Berlin 1976

/116/ C. Wagner, Corr. Sci 13, 23 (1973)

/117/ F.A. Kröger, J. Amer. Ceram. Soc. 58, 355 (1975)

/118/ W.W. Smeltzer und D.J. Young, Prog. Solid State Chem. 10, 17 (1975)

/119/ W.W. Smeltzer, R.R. Haering und J.S. Kirkaldy, Acta Met. 9, 880 (1961)

/120/ J.M. Perrow, W.W. Smeltzer und J.D. Embury, Acta Met. 16, 1209 (1968)

/121/ N.N. Khoi, W.W.Smeltzer und J.D.Embury, J. Electrochem. Soc. 122, 1495 (1975)

/122/ A.E. Hughes, A. Atkinson und A.T. Chadwick, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 24, 27 (1984)

/123/ H.V. Atkinson, Oxid. Met. 24, 177 (1985)

/124/ C.I.Howe, B. McEnany und V.D. Scott, Corr. Sci. 25, 195 (1985)

/125/ A.Z. Hed, J. Electrochem. Soc 118, 737 (1971)

/126/ R. Joesten, J. Amer. Ceram. Soc. 68, C62 (1985)

/127/ S. Matsunaga und T. Homma, Oxid. Met 10, 361 (1976)

/128/ D. Delaunay, A.M. Huntz und P. Lacombe, Corros. Sci. 24, 13 (1984)

/129/ W.E. Boggs, Oxid. Met. 10, 277 (1976)

/130/ M. Sakiyama, P. Tomaszewicz und G.R. Wallwork, Oxid. Met. 13, 311 (1978)

/131/ P. Tomaszewicz und G.R. Wallwork, Oxid. Met. 19, 165 (1983)

/132/ P. Tomaszewicz und G.R. Wallwork, Corrosion NACE 40, 152 (1984)

/133/ E.J. Felten, Oxid. Met. 10, 23 (1976)

/134/ J.G. Fountain, F.A. Golightly, F.H. Stott und G.C. Wood, Oxid. Met. 10, 341 (1976)

/135/ I.M. Allam, H.C. Akuezue und D.P. Whittle, Oxid. Met. 14, 517 (1980)

/136/ E.J. Felten und F.S. Pettit, Oxid. Met. 10, 189 (1976)

/137/ G.J. Tatlock und T.J. Hurd, Oxid. Met. 22, 201 (1984)

/138/ K.P.R. Reddy, J.L. Smialek und A.R. Cooper, Oxid. Met. 17, 429 (1982)

/139/ J.D. Kuenzly und D.L. Douglass, Oxid. Met. 8, 139 (1974)

/140/ T.A. Ramanarayanan, M.Raghavan und R. Petkovic-Luton, J. Electrochem. Soc. 131, 923 (1984)

/141/ J.K. Tien und F.S. Pettit, Met. Trans. 3, 1587 (1972)

/142/ G. Ben Abderrazik, G. Moulin, A.M. Huntz und R. Berneron, J. Mater. Sci. 19, 3173 (1984)

/143/ F.A. Golightly, G.C. Wood und F.H. Stott, Oxid. Met. 14, 217 (1980)

/144/ T. Homma, H.M. Hindam, Y. Pyun und W.W. Smeltzer, Oxid. Met. 17, 223 (1982)

/145/ F.A. Golightly, F.H. Stott und G.C. Wood, Oxid. Met. 10,

163 (1976)

/146/ F.A. Golightly, F.H. Stott und G.C. Wood, J. Electrochem. Soc. 126, 1035 (1979)

/147/ S. Freeman und R.W.K. Honeycombe, Metal Sci. 11, 59 (1977)

/148/ D.M. Follstaedt, J. Appl. Phys. 51, 1001 (1980)

/149/ A. Massip und L. Meyer, "Residuals And Trace Elements In Iron And Steel", 4th International Conference, Portorz, Yugoslavia, October 1-3, 1985

/150/ D.K. Chatterjee und H.A. Lipsitt, Met. Trans. 13A, 1837 (1982)

/151/ I.A.Akimova, V.M. Mironov und A.V. Pokoyev, Phys. Met. Metallogr. (USSR) 56, 175 (1983)

/152/ J. Hirvonen und J. Räisänen, J. Appl. Phys 53, 3314 (1982)

/153/ H. Oikawa, Tetsu To Hagane 68, 1489 (1982)

/154/ R.M. Cannon, W.H. Rhodes und A.H. Heuer, J. Amer. Ceram. Soc. 63, 46 (1980)

/155/ P.A. Lessing und R.S. Gordon, J. Mater. Sci. 12, 2291 (1977)

/156/ J.K. Stanley, Met. Trans. 185, 752 (1949)

/157/ K. Koyama, Y. Hashimoto, Omori und Shin-Ishiro, Trans. Japan Inst. Met. 16, 211 (1975)

/158/ K. Hauffe und D. Hoeffgen, Ber. Bunsenges. 74, 537 (1970)

/159/ K. Nii und K. Yoshihara, Trans. Japan Inst. Met. 20, 523 (1979)

/160/ G.V. Samsonov (Hrsg.), "The Oxide Handbook", IFI/Plenum New York 1973

/161/ B. Lesage und A.M. Huntz, Scripta Metall. 14, 1143 (1980)

/162/ B. Lesage, A.M. Huntz und G. Petot-Ervas, Radiation Effects 75, 283 (1983)

/163/ T.P. Jones, R.L. Coble und C.J. Mogab, J. Amer. Ceram. Soc 52, 331 (1969)

/164/ J.P. Wittke, J. Electrochem. Soc 113, 193 (1966)

/165/ J. Sasaki, N.L. Peterson und K. Hoshino, J. Phys. Chem. Solids 46, 1267 (1985)

/166/ M.M. El-Aiat und F.A. Kröger, J. Appl. Phys. 53, 3658 (1982)

/167/ J.B. Bates, J.C. Wang und R.A. Perkins, Phys. Rev. B,19, 4130 (1979)

/168/ J.H. Swisher und E.T. Turkdogan, Trans. Met. Soc. AIME 239, 426 (1967)

/169/ J. Takada, S.Yamamoto und M. Adachi, Z. Metallkde. 77, 6 (1986)

/170/ P.A. Lessing und R.S. Gordon, J. Mater. Sci. 12, 2291 (1977)

/171/ A.R. Gaddipati und W.S. Scott, J. Mater. Sci. 21, 419 (1986)

/172/ K. Kitazawa und R.L. Coble, J. Amer. Ceram. Soc. 57, 250 (1974)

/173/ A.N. Bagshaw und B.G. Hyde, J. Phys. Chem. Solids 37, 835 (1976)

/174/ T.B. Gruenwald und G. Gordon, J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 1151 (1971)

/175/ D.J. Derry, D.G. Lees und J.M. Calvert, J. Phys. Chem. Solids 42, 57 (1981)

/176/ V.P. Elyutin, T.G. Lenskaya, Yu.A. Pavlov und V.P. Polyakov, Dokl. Akad. Nauk SSSR (Tech. Phys.) 199, 62 (1971)

/177/ S. Tsuji, J. Japan. Inst. Met. 40, 844 (1976)

/178/ J.R. Akse und H.B. Whitehurst, J. Phys. Chem. Solids 39, 457 (1978)

/179/ K. Hoshino, N.L. Peterson und C.L. Wiley, J. Phys. Chem. Solids 46, 1397 (1985)

/180/ D.P. Whittle und J. Stringer, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 295, 309 (1980)

/181/ H. Nagai, T. Murai und H. Mitani, Trans. Japan Inst. Met. 20, 442 (1979)

/182/ H. Nagai, T. Murai und H. Mitani, Trans. Japan Inst. Met. 20, 299 (1979)

/183/ T.N. Rhys-Jones, H.J. Grabke und P. Schmidt, International Conference On High Temperature Alloys, Petten, Netherlands, Oct. 15-17th, 1985

/184/ J.G. Smeggil, International Symposium On High Temperature Corrosion Of Alloys And Coatings For Energy Systems And Turboengines, University of Provence, Marseille, France, July 7-12th, 1986

/185/ T.T. Huang, R. Richter, Y.L.Chang und E. Pfender, Met. Trans. 16A, 2051 (1985)

/186/ G. Luckman und R.S. Polizzotti, Met. Trans. 16A, 133 (1985)

/187/ A.W. Funkenbusch, J.G. Smeggil und N.S. Bornstein, Met. Trans. 16A, 1164 (1985)

/188/ G.F. Comstock, "Titanium In Iron And Steels", John Wiley & Sons, New York 1955

/189/ A. Youle, B. Ralph, S. Freeman und R.W.K. Honeycombe, Metallography 7, 333 (1974)

/190/ A.U. Malik, Oxid. Met. 25, 233 (1985)

/191/ W.R. Rao und I.B. Cutler, J. Amer. Ceram. Soc. 56, 588 (1973)

/192/ C.J.-P. Steiner, D.P.H. Hasselman und R.M. Spriggs, J. Amer. Ceram. Soc. 54, 412 (1971)

/193/ F.W. Dynys und J.W. Halloran, J. Amer Ceram. Soc., 65, 442 (1982)

/194/ G.C. Bye und G.T. Simpkin, J. Amer. Ceram. Soc. 57, 367 (1974)

/195/ S. Minagawa, J. Amer. Ceram. Soc. 55, 77 (1972)

/196/ W.W. Webb und W.D. Forgeng, J. Appl. Phys. 28, 1449 (1957)

/197/ R.L. Schwoebel, J. Appl. Phys, 38, 1759 (1967)

/198/ S. Minagawa und T. Gejyo, J. Amer. Ceram. Soc. 52, 282 (1969)

/199/ V.L.K. Lou, T.E. Mitchell und A.H. Heuer, J. Amer. Ceram. Soc. 68, 49 (1985)

/200/ R. Tetot, C. Picard und P. Gerdanian, J. Phys. Chem. Solids 44, 1059 (1983)

/201/ G.M. Ecer und G.H. Meier, Proc. Symp. Properties Of High Temperature Alloys, The Electrochemical Society, Princeton 1976

/202/ A.S. Nagelberg, Oxid. Met. 17, 415, (1982)

/203/ D.P. Whittle, D.J. Young und W.W. Smeltzer, J. Electrochem. Soc. 123, 1073 (1976)

/204/ M.M. El-Aiat und F.A. Kröger, J. Amer. Ceram. Soc. 65, 280 (1982)

/205/ J.L. Smialek und R. Gibala, Met. Trans. 14A, 2143 (1983)

/206/ R.D. Bagley, I.V. Cutler und D.L. Johnson, J. Amer. Ceram. Soc. 53, 136 (1970)

/207/ J.L. Smialek und R. Gibala in "High Temperature Corrosion", Conf. San Diego, March 2-6 1981, NACE, Houston 1983

/208/ S.K. Tiku und F.A. Kröger, J. Amer. Ceram. Soc. 63, 183 (1980)

/209/ U.R. Evans, "The Corrosion and Oxidation Of Metals", Edward Arnold Ltd. London 1960

/210/ W.C. Hagel, Corrosion NACE 21, 316 (1965)

/211/ A.J. Brock, G.R. Irani und M.J. Pryor, Oxid. Met. 15, 77 (1981)

/212/ P.T. Moseley, K.R. Hyde, B.A. Bellamy und G. Tappin, Corr. Sci. 24, 547 (1984)

/213/ K. Wambach, J. Peters und H.J. Grabke, Vortrag, "International Symposium on High Temperature Corrosion of Materials and Coatings for Energy Systems and Turboengines", Universite de Provence, Marseille, 7.-11. Juli 1986

/214/ E. Lang und M.J. Bennett, 8th European Congress on Corrosion, Nizza, 19.-21.11. 1985

/215/ S.R. Shatynski, Oxid. Met. 13, 105 (1979)

/216/ F.D. Richardsen, J. Iron Steel Inst. 167, 33 (1953)

/217/ E. Scheil, T. Schmidt und J. Wünning, Archiv Eisenhüttenwesen 32, 251 (1961)

/218/ J.A. Lobo und G.H. Geiger, Met. Trans. 7A, 1347 (1976)

/219/ T. Shikama, T. Tanabe, T. Hirano, M. Fujitsuka, Y. Sakai, H. Araki und H. Yoshida, Z. Metallkde. 72, 30 (1981)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1984 bis Januar 1987 am Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H.J. Grabke angefertigt.

Herrn Prof. Grabke danke ich für die interessante Themenstellung, seine freundliche Betreuung der Arbeit und seine ständige Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Engell, dem Leiter des Max-Planck-Institut, sei für die Aufnahme in das Institut gedankt.

Den Mitarbeitern des Institutes, besonders Herrn H.P. Schmidt und Frau B. Kahlhöfer, gebührt Dank für ihre Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit und ihre stete Hilfsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. J.W. Schultze danke ich für sein Interesse an der Arbeit und seine Diskussionsbereitschaft.

Frau G. Richert sei für ihre Hilfe bei der Anfertigung der Arbeit gedankt.

Lebenslauf

von

Karsten Wambach

geb.:	02.10.1957	in Ratingen
Schulausbildung:	1964 - 1967	Evangelische Volksschule Lintorf
	1967 - 1976	Theodor-Heuss-Schule Ratingen
	10.06.1976	Abitur
Berufsausbildung:	WS 1976/77 - WS 1983/84	Chemiestudium an der Universität Düsseldorf
	10.07.1980	Diplomvorprüfung
	März 1983 - Februar 1984	Diplomarbeit am Insitut für Physikalische Chemie, Abteilung für Angewandte Physikalische Chemie, Universität Düsseldorf
	07.02.1984	Diplom
	seit April 1984	Anfertigung der Dissertation am Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Abteilung für Physikalische Chemie, Düsseldorf
Wehrdienst:		befreit
	seit März 1982	freiwilliger Helfer beim Technischen Hilfswerk (ABC) OV Ratingen

FOTODRUCK J. MAINZ GmbH
Neupforte 13, Nähe Markt, D-5100 Aachen
Telefon: (0241) 27305 und (0241) 38606